

SÉRIE A, N° 1722

N° D'ORDRE :

2588

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

L. DENIVELLE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STASBOURG

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. C. M.

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude du chlorure de sulfuryle.
Les esters aromatiques de la chlorhydrine sulfurique et de l'acide sulfurique.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 10 Juin 1937 devant la Commission d'examen

MM. L. HACKSPILL. . .	<i>Président.</i>
G. DUPONT . . .	} <i>Examineurs.</i>
E. DARMOIS. . .	

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1937



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 1722

N° D'ORDRE :

2588

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

L. DENIVELLE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STASBOURG

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. C. M.

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude du chlorure de sulfuryle.
Les esters aromatiques de la chlorhydrine sulfurique et de l'acide sulfurique.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 10 Juin 1937 devant la Commission d'examen

MM. L. HACKSPILL. . .	<i>Président.</i>
G. DUPONT . . .	} <i>Examineurs.</i>
E. DARMOIS . . .	

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

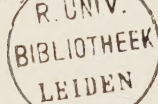
1937

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen G. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires.



H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
Emile PICARD.
Léon BRILLOUIN.
GUILLET.
PÉCHARD.

FREUNDLER.
AUGER.
BLAISE.
DANGEARD.
LESPIEAU.

MARCHIS.
VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD.
LAPICQUE.

PROFESSEURS

G. BERTRAND ..	T	Chimie biologique.	ROBERT-LÉVY .	T	Physiologie comparée.
M. CAULLERY .	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	F. PICARD		Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN ...	T	Chimie générale.	Henri VILLAT .	T	Mécanique des fluides et applications.
Emile BOREL ..	T	Calcul des probabilités et Phys. mathématique.	Ch. JACOB T		Géologie.
Jean PERRIN ..	T	Chimie physique.	P. PASCAL T		Chimie minérale.
H. ABRAHAM ..	T	Physique.	M. FRÉCHET ..	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
E. CARTAN	T	Géométrie supérieure.	E. ESCLANGON .	T	Astronomie.
A. COTTON	T	Recherches physiques.	M. RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.
J. DRACH T		Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. BEGHIN	T	Mécanique physique expérimentale.
Charles FABRY.	T	Enseignement de Phys.	FOCH		Mécanique expérimentale des fluides.
Charles PÉREZ.	T	Zoologie.	PAUTHENIER ..		Physique (P. C. B.).
Léon BERTRAND	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	De BROGLIE ...	T	Théories physiques.
E. RABAUD. ...	T	Biologie expérimentale.	CHRÉTIEN		Optique appliquée.
M. GUICHARD .		Chimie minérale.	P. JOB		Chimie générale.
Paul MONTEL .	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	LABROUSTE . .		Physique du Globe.
P. WINTREBERT.	T	Anatomie et histologie comparées.	PRENANT		Zoologie.
L. BLARINGHEM.	T	Botanique.	VILLEY		Mécanique physique expérimentale.
O. DUBOSCO ...	T	Biologie maritime.	BOHN		Zoologie (P. C. B.).
G. JULIA	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste	COMBES T		Physiologie végétale.
C. MAUGUIN ...	T	Minéralogie.	GARNIER. T		Math. générales.
A. MICHEL-LÉVY	T	Pétrographie.	PÉRÈS		Mécanique théorique des fluides.
H. BÉNARD ...	T	Mécanique expérimentale des fluides.	HACKSPILL ...		Chimie (P. C. B.).
A. DENJOY ...	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	LAUGIER T		Physiologie générale.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	TOUSSAINT ..		Technique aéronautique.
Eugène BLOCH.	T	Physique théorique et Physique céleste.	M. CURIE		Physique (P. C. B.).
G. BRUHAT. ...		Physique.	G. RIBAUD	T	Hautes températures.
E. DARMOIS ...		Enseign. de Physique.	CHAZY.	T	Mécanique rationnelle.
A. DEBIERNE ..	T	Physique Générale et Radioactivité.	GAULT		Chimie (P. C. B.).
A. DUFOUR	T	Physique (P. C. B.).	CROZE		Recherches. Physiques.
A. GUILLIERMOND		Optique appliquée.	DUPONT T		Théories chimiques.
L. DUNOYER ...	T	Botanique.	LANQUINE		Géologie.
M. JAVILLIER .		Chimie biologique.	VALIRON		Math. générales.
L. JOLEAUD. ...		Paléontologie.	BARRABÉ.		Géologie structurale et Géologie appliquée.
			MILLOT		Zoologie (P. C. B.).
			F. PERRIN		Théories physiques.
			VAVON		Chimie organique.
			G. DARMOIS . .		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire D. TOMBECK.

A MES CHERS PARENTS

A MON MAITRE

M. le Professeur M. BATTEGAY,

Directeur de l'Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse

Hommage reconnaissant

Je tiens à remercier ici les dirigeants de la Caisse nationale des Recherches scientifiques et de l'Association Schutzenberger, dont le soutien matériel m'a aidé à réaliser ce travail.

Contribution à l'étude du chlorure de sulfuryle

Les esters aromatiques de la chlorhydrine sulfurique et de l'acide sulfurique

INTRODUCTION

Le chlorure de sulfuryle doit à sa structure de produit d'association d'anhydride sulfureux et de chlore, qu'il libère facilement en présence de catalyseurs ou sous l'action de la chaleur, son pouvoir chlorurant intense se manifestant aussi bien vis-à-vis de composés minéraux que de corps organiques (1).

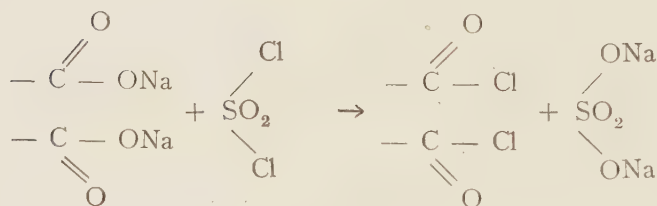
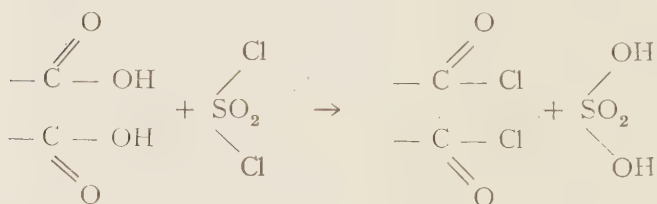
Sa constitution lui permet d'autre part de se comporter comme anhydride mixte d'acides, chlorure de l'acide chlorosulfurique ou dichlorure de l'acide sulfurique. C'est à ce mode d'action que nous avons consacré cette étude.

La nature d'anhydride mixte du chlorure de sulfuryle découle de son mode de formation à partir de la chlorhydrine sulfurique (2):



Elle est rendue manifeste par l'hydrolyse qui mène, suivant qu'elle est ménagée ou totale, respectivement à la chlorhydrine sulfurique (4) ou à l'acide sulfurique, à côté d'acide chlorhydrique; dans le même ordre d'idées, il faut noter le pouvoir déshydratant d'ailleurs assez faible du chlorure de sulfuryle (5). Par ailleurs, viennent diverses réactions de la chimie organique au cours desquelles il permet l'introduction dans la molécule du composé mis en contact avec lui, soit d'atomes de chlore, soit des groupes sulfone $> \text{SO}_2$, ou chlorosulfonyle $-\text{SO}_2\text{Cl}$.

Les réactions de chloruration qui doivent être attribuées au caractère de chlorure d'acide, du chlorure de sulfuryle, se distinguent de celles qui sont dues à sa nature de produit d'association, par le fait que le groupe sulfone participe aux réactions alors que, dans le second cas, il disparaît simplement sous forme de gaz sulfureux. L'action du chlorure de sulfurylé sur les acides carboxyliques (5) et leurs sels (6), fournit une série d'exemples caractéristiques du premier comportement :

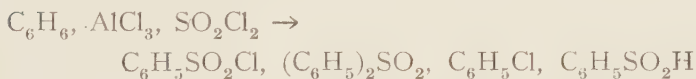


L'introduction des groupes sulfone et chlorosulfonyle dans les composés organiques, s'effectue à basse température mais, bien que dans ces conditions la dissociation du chlorure de sulfuryle soit restreinte, cette introduction n'est jamais quantitative et s'accompagne de réactions dues précisément à ces produits de dissociation. L'importance des réactions secondaires est d'autant plus grande que le composé mis en œuvre est plus sensible vis-à-vis de l'action du chlore, en effet celui-ci disparaît, ce qui provoque un déplacement de l'équilibre entre le chlorure de

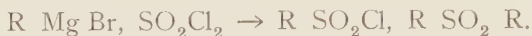
sulfuryle et ses produits de scission avec mise en liberté d'une nouvelle quantité de chlore qui peut entrer également en réaction.

L'obtention, au moyen de chlorure de sulfuryle, de molécules organiques renfermant les groupes $>\text{SO}_2$ et $-\text{SO}_2\text{Cl}$ a été examinée par divers auteurs dans le cas d'hydrocarbures, d'amines et d'alcools. Nous avons fait cette étude pour différentes espèces de composés, en particulier pour les phénols et les mercaptans. Ce sont ces dernières recherches que nous exposons ici; elles présentent dans le cas des phénols un intérêt particulier, car elles ont conduit à la synthèse des esters aromatiques de la chlorhydrine sufurique ArOSO_2Cl et à celle des esters aromatiques neutres de l'acide sulfurique $(\text{ArO})_2\text{SO}_2$, familles de composés encore inconnus.

Le chlorure de sulfuryle n'agit comme chlorure d'acide, avec les hydrocarbures, qu'en présence de chlorure d'aluminium qui active aussi bien l'hydrocarbure que les atomes de chlore du chlorure de sulfuryle; il se forme principalement, à côté de chlorures d'acides sulfoniques et de sulfones, des hydrocarbures halogénés et des acides sulfoniques (7) résultant normalement de l'action de chlore et d'anhydride sulfureux sur les hydrocarbures en présence de chlorure d'aluminium:

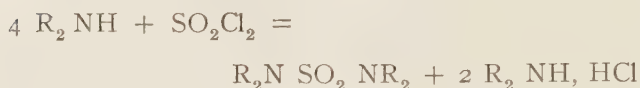


On réalise une réaction donnant des résultats très voisins de ceux-ci, en faisant agir le chlorure de sulfuryle sur les dérivés organohalogénométalliques des hydrocarbures, tant aliphatiques qu'aromatiques (8):



Les travaux de BEHREND (9) et FRANCHIMONT (10), re-

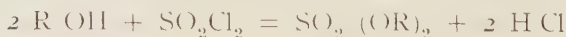
latifs à l'action du chlorure de sulfuryle sur les amines aliphatiques, ont montré que les amines secondaires donnent facilement naissance à des chlorures d'acides sulfamiques $R_2 N - SO_2 Cl$ ou à des aminosulfonamides substituées :



Les chlorures d'acides sulfamiques correspondant aux amines primaires, instables, n'ont pas été isolés; par contre, on obtient sans difficulté les aminosulfonamides $RNHSO_2NHR$.

Les amines primaires aromatiques, traitées à basse température par le chlorure de sulfuryle, sont transformées également en aminosulfonamides ou diarylsulfamides (11); quant aux amines secondaires aromatiques, étant trop peu basiques, elles ne subissent que des phénomènes de chloruration et d'oxydation (12).

L'étude de l'action du chlorure de sulfuryle sur les alcools a fait l'objet de travaux déjà fort anciens repris plus récemment par R. LEVAILLANT (13); il apparaît, suivant les proportions respectives des produits mis en jeu et les conditions opératoires, des chlorures d'acides alcoyl-sulfuriques ou des sulfates neutres d'alcoyle :



En examinant les phénols nous avons pu remarquer, conformément aux observations des auteurs qui se sont

déjà occupés de la question, que le chlorure de sulfuryle, même à basse température, agit uniquement comme chlorurant. Nous avons réussi toutefois à tourner la difficulté, soit en opérant en présence de bases azotées telles que la pyridine, susceptibles de favoriser l'élimination d'acide chlorhydrique et de le capter au fur et à mesure de sa formation, soit en remplaçant le phénol par des phénates anhydres possédant un atome de métal plus actif vis-à-vis des atomes de chlore que l'atome d'hydrogène des phénols. Nous avons obtenu ainsi par les deux méthodes les chlorosulfates d'aryle ou esters aromatiques de la chlorhydrine sulfurique; mais, dans ces conditions, quelles que soient les proportions respectives de phénate ou de phénols mis en jeu, il ne se forme pas de sulfates neutres d'aryle.

Nous avons pu cependant réaliser la synthèse de ces esters, en faisant agir sur les phénols en présence de pyridine à température élevée, les chlorosulfates obtenus précédemment.

Les résultats relatifs à l'action du chlorure de sulfuryle sur les phénols, se rapprochent d'une manière frappante de ceux que fournissent les acides et les sulfonamides. Nous avons montré en effet, au cours de publications antérieures, que le chlorure de sulfuryle n'agit pas sur les amides et sulfonamides non substitués (14) et qu'il a sur leurs dérivés arylés (15), uniquement une action chlorurante. On peut cependant former des composés chlorosulfonylés, mais en remplaçant les amides et sulfonamides par leurs dérivés métalliques ou organométalliques (16); toutefois, les aminosulfonamides correspondantes n'ont pu être obtenues jusqu'à présent.

L'étude des réactions entre phénols et chlorure de sulfuryle nous a engagé à examiner du même point de vue les mercaptans. Ces composés, tant aliphatiques qu'aromatiques, au contact de chlorure de sulfuryle, subissent uni-

quement une chloruration avec formation de produits d'oxydation, les disulfures. En employant par contre, les dérivés sodés des mercaptans aliphatiques, il apparaît un mélange de produits contenant, outre des disulfures, le chlorure de l'acide thiosulfurique instable. Quant aux mercaptides aromatiques, ils conduisent dans certaines conditions, à côté des disulfures, aux chlorures des acides arylsulféniques $Ar\ S\ Cl$, composés résultant, soit d'une simple chloruration, soit encore de la décomposition de chlorothiosulfates, formés intermédiairement.

Dans les différentes réactions que nous avons abordées, à l'exception de celles données par les mercaptans, nous sommes donc arrivés à réaliser des conditions opératoires telles que le chlorure de sulfuryle se comporte nettement comme chlorure d'acide.

Le développement de notre travail expérimental nous incite à diviser notre exposé de la manière suivante :

CHAPITRE I. — *Action du chlorure de sulfuryle sur les phénols et phénates. Préparation des chlorosulfates d'aryle.*

CHAPITRE II. — *Réactivité des chlorosulfates d'aryle.*

CHAPITRE III. — *Les sulfates neutres d'aryle.*

CHAPITRE IV. — *Action du chlorure de sulfuryle sur les mercaptans et mercaptides.*

CHAPITRE PREMIER

Action du chlorure de sulfuryle sur les phénols et phénates

Préparation des chlorosulfates d'aryle

I. — L'action du chlorure de sulfuryle sur le phénol ordinaire et les phénates a été étudiée par divers auteurs qui n'ont observé que des chlorurations conduisant à des mélanges de mono- et polychlorophénols, en proportions variables suivant les conditions de température et les quantités relatives de phénol et de chlorure de sulfuryle mises en jeu.

PERATONER et ses élèves (17), reprenant les expériences fort anciennes de DUBOIS (18), ont constaté que le chlorure de sulfuryle dissout le phénol sans élévation de température et le transforme quantitativement, déjà à froid, en p-chlorophénol; la chloruration à pression ordinaire s'arrête d'ailleurs à ce stade, même lorsqu'elle s'effectue dans le chlorure de sulfuryle à l'ébullition (17). Plus récemment STEINKOPF, MIEG et HÉROLD (19), qui essayaient de préparer le chlorosulfate de phényle, confirmèrent les résultats précédents et étendirent leurs essais au phénate de sodium anhydre en suspension dans le benzène; ils n'isolèrent encore que du chlorophénol et en conclurent que le chlorure de sulfuryle n'agit, vis-à-vis du phénol et des phénates, que comme agent chlorurant. La question fut cependant reprise ultérieurement par DURRANS (5) qui ob-

tint également du p-chlorophénol par action de chlorure de sulfuryle sur une solution aqueuse de phénate de sodium, et un mélange de dérivés chlorés, où le 2, 3, 4, 6 tétrachlorophénol domine, en traitant directement le phénate de sodium anhydre par le chlorure de sulfuryle.

Nos premiers essais nous ont montré tout d'abord que le chlorure de sulfuryle exerce déjà une action chlorurante sur le phénol à -35° , même en milieu de diluant. Cette activité du noyau benzénique dans le phénol est spécifique de la présence du groupe hydroxyle puisque, d'une part le chlorure de sulfuryle est sans action sur le benzène à pression ordinaire en l'absence de catalyseur et, d'autre part, les esters phénoliques (20) ne sont pas chlorés par le chlorure de sulfuryle.

Nous avons cherché alors à trouver des conditions opératoires telles que cette action chlorurante soit réduite au minimum et qu'au contraire, le chlorure de sulfuryle se comporte vis-à-vis des phénols, comme chlorure d'acide.

Agissant comme chlorure de l'acide chlorosulfurique, le chlorure de sulfuryle peut conduire, soit à l'introduction du groupe sulfochlorure dans le noyau benzénique, soit à la formation d'un composé O-chlorosulfonylé. Nous avons écarté la première possibilité, qui correspond à une réaction du type FRIEDEL et CRAFTS, pour ne retenir que la seconde qui représente précisément une estérification de la fonction phénol par l'acide chlorosulfurique.

Les estérifications de ce genre sont pratiquées généralement en milieu basique aqueux ou anhydre, à température plus ou moins élevée; mais, étant données les propriétés spéciales du chlorure de sulfuryle, il ne peut être question, dans ce cas, d'effectuer l'estérification à température élevée.

Nous avons donc entrepris tout d'abord une série d'essais, au cours desquels nous avons mis en contact des so-

lutions aqueuses alcalines de phénol, de différentes concentrations, avec du chlorure de sulfuryle, soit en refroidissant, soit en laissant la température du mélange s'élever à + 25, + 30°. Nous n'avons obtenu, dans toutes ces opérations, que des mélanges de phénol non transformé et de p-chlorophénol, ce qui vient confirmer les essais correspondants de DURRANS. La vitesse d'hydrolyse du chlorure de sulfuryle, dans les solutions aqueuses alcalines de phénol, est donc toujours supérieure à sa vitesse de réaction avec le phénol.

Les estérifications en milieu basique anhydre s'effectuent en présence de bases azotées tertiaires, principalement pyridine (21), quinoléine (22) et diméthylaniline (23). Ces bases sont douées de la propriété de s'unir à la plupart des chlorures d'acides en donnant des composés d'addition qu'on peut considérer comme des dérivés d'ammonium quaternaires; il y a ainsi une dislocation du chlorure d'acide, l'atome de chlore fixé à l'azote voit sa mobilité augmentée, ce qui favorise l'élimination d'hydracide lequel, aussitôt formé, s'unit à l'excès de base.

Nous avons pu nous rendre compte que la diméthylaniline ne peut être utilisée car, même à — 25°, elle est chlorée et oxydée par le chlorure de sulfuryle. Quant à la pyridine, il ressort d'une étude récente de BAUMGARTEN (24), qu'elle s'unit au chlorure de sulfuryle, en donnant naissance à des produits d'addition très instables. Nous avons repris cette réaction de manière à déterminer si l'estérification du phénol par le chlorure de sulfuryle est possible dans la zone de stabilité de ces combinaisons moléculaires, en dépit des indications de RICHTER (25) qui conclut à la formation exclusive de produits chlorés.

Le chlorure de sulfuryle réagit encore très vivement à — 15° avec une solution équimoléculaire de pyridine, dans le chloroforme desséché, en donnant un liquide d'où on

sépare, par distillation sous vide, un produit sirupeux. La composition centésimale de ce produit correspond approximativement à celle d'un composé résultant de l'union d'une molécule de pyridine avec une molécule de chlorure de sulfuryle, soit vraisemblablement au chlorure de N-chloro-

Cl
|
sulfonylpyridinium $C_5H_5N - SO_2Cl$. Conservé sous vide, en présence de soude caustique et d'acide sulfurique concentré, il brunit et se décompose rapidement en laissant finalement un résidu contenant entre autres, des pyridines chlorées.

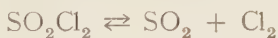
Si, par contre, on introduit ce chlorure de N-chlorosulfonylpyridinium, aussitôt préparé, dans une solution toluénique refroidie de phénol, on constate la formation, à côté de chlorophénols prédominants, d'un liquide qui n'est autre que l'ester cherché, le chlorosulfate de phényle ou chlorure de l'acide phénylsulfurique $C_6H_5OSO_2Cl$. La proportion de chlorosulfate est légèrement supérieure lorsqu'on opère directement, sans isoler le chlorure de N-chlorosulfonylpyridinium, en introduisant le chlorure de sulfuryle dans une solution toluénique refroidie, contenant des quantités équimoléculaires de phénol et de pyridine. Toutefois, les rendements ne dépassent jamais 20 %, calculés sur le phénol mis en jeu, car il apparaît des phénols chlorés et des produits de transformation de la pyridine.

Ce résultat nous a incité à rechercher des conditions plus favorables pour l'estérification du phénol par le chlorure de sulfuryle, de manière à réduire la formation des produits secondaires et à augmenter le rendement en chlorosulfate. Nous avons atteint ce but en faisant réagir avec le chlorure de sulfuryle, non plus le phénol, mais le phénate de sodium, en milieu anhydre, à une température voisine de 0°. En effectuant, par contre, la même opération à température ordinaire, sans refroidir au cours de la réac-

tion, nous avons remarqué qu'il apparaît uniquement des chlorophénols, constatation qui permet de comprendre que la formation de chlorosulfate de phényle ait échappé aux chercheurs précédemment cités.

Les premiers essais comportaient l'introduction d'une suspension toluénique de phénate dans le chlorure de sulfuryle dilué par le toluène ; par la suite, ayant constaté que le chlorosulfate de phényle ne réagit pas avec le phénate en excès, dans les conditions où il se forme, nous avons pu simplifier l'opération et éviter les manipulations à l'air, du phénate très hygroscopique, par introduction de chlorure de sulfuryle dans une quantité équimoléculaire de phénate de sodium en suspension dans le toluène ou dans le tétrachlorure de carbone. La réaction est immédiate et le rendement en chlorosulfate de phényle atteint 80 %. Le remplacement de l'atome d'hydrogène du phénol par un atome de sodium modifie donc considérablement la réactivité de la molécule.

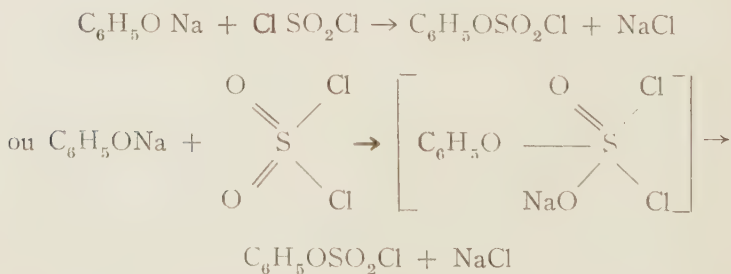
On peut se représenter les réactions entre phénol, phénate et chlorure de sulfuryle, en milieu anhydre, de la manière suivante : A chaque température correspond un équilibre entre les molécules de chlorure de sulfuryle non dissociées et les produits de dissociation :



Le chlorure de sulfuryle non dissocié se comporte comme chlorure d'acide ; au contact de phénol, ses atomes de chlore n'entrent en réaction, ni avec le groupe hydroxyle, peu actif vis-à-vis des chlorures d'acides, ni avec le noyau benzénique, puisque celui-ci ne réagit avec les mêmes composés qu'en présence de catalyseurs. Le chlore, par contre, provenant des molécules dissociées, donne immédiatement des chlorophénols ; il y a déplacement de l'é-

équilibre et dissociation de nouvelles molécules de chlorure de sulfuryle qui, dans ce cas, agit donc comme chlorurant.

Lorsque, par contre, on remplace le phénol par du phénate on augmente considérablement l'activité fonctionnelle vis-à-vis des chlorures d'acides. Par suite, au contact de chlorure de sulfuryle à 0°, c'est-à-dire dans des conditions où la dissociation est peu marquée, la formation de chlorosulfate est prépondérante. Cependant, on ne peut guère dépasser un rendement de 80 %, il faut donc admettre que la vitesse de réaction du chlore reste, même dans le cas du phénate, très supérieure à celle du chlorure de sulfuryle. Lorsqu'on opère à température plus élevée, le degré de dissociation du chlorure de sulfuryle croît et le rendement en chlorosulfate subit une diminution rapide. En travaillant, par ailleurs, à une température très inférieure à 0°, les rendements diminuent également, sans doute par le fait que la vitesse de réaction entre chlorure de sulfuryle et phénate décroît plus rapidement que celle entre phénate et chlore. Quant aux raisons pour lesquelles le groupe — ONa réagit avec un atome de chlore du chlorure de sulfuryle, alors que le groupe — OH est apparemment inerte, on peut faire intervenir, pour expliquer l'activité du phénate, à la fois la chaleur de formation élevée du chlorure de sodium et son inertie et insolubilité dans le milieu où il prend naissance, ce qui permet à la réaction de progresser :



Les méthodes qui nous ont servi à préparer le chlorosulfate de phényle, à partir de phénol et de phénate de sodium, ont pu être appliquées aux crésols, à l'o-chlorophénol, au p-nitrophénol, au gaïacol, au salicylate de méthyle, au β -naphtol. Dans le cas des polyphénols, seule la pyrocatéchine se prête à la préparation d'un monochlorosulfate bien défini.

Nous avons essayé, dans quelques expériences, d'employer d'autres phénates que celui de sodium mais, à part celui de potassium, aucun n'a donné des résultats équivalents.

Les chlorosulfates obtenus sont liquides, à l'exception de celui de β -naphtyle qui est solide, à température ordinaire. Chauffés, ils possèdent une odeur piquante rappelant celle du chlorure de l'acide benzène sulfonique. Ils sont insolubles dans l'eau mais parfaitement solubles dans les solvants organiques.

II. — Connaissant les différents chlorosulfates d'aryle obtenus par les méthodes décrites précédemment, nous avons examiné par la suite la possibilité de les préparer par les procédés suivants :

A) Action d'agents chlorurants sur les arylsulfates alcalins.

B) Action du chlore sur les arylsulfites alcalins.

C) Action du chlorure de sulfuryle et du chlore sur les sulfites d'aryle.

Nous n'avons pas repris l'étude de l'action de la chlorhydrine sur les phénols, cette question ayant fait l'objet de travaux récents.

A) Une des méthodes les plus couramment employées pour la préparation des chlorures d'acides est celle qui consiste à traiter ces acides ou leurs sels alcalins par des

agents chlorurants. Dans le cas des chlorures d'acides sulfoniques, les agents qui entrent plus spécialement en ligne de compte sont l'oxychlorure (26) et le pentachlorure (27) de phosphore et la chlorhydrine sulfurique (28). Il s'agissait d'essayer l'action de ces composés sur les esters sulfuriques acides des phénols, esters dont les chlorosulfates sont les chlorures d'acides.

Ces esters sulfuriques acides étant peu stables, nous avons mis en œuvre tout d'abord, leurs sels alcalins, qu'on prépare, soit par action de pyrosulfate de sodium sur les phénates (29) soit, ce qui est plus avantageux, par neutralisation du produit résultant de la sulfonation des phénols au moyen d'anhydrosulfate de pyridine à basse température (30). Nous avons constaté qu'aucun des agents chlorurants étudiés ne permet d'aboutir aux chlorosulfates cherchés. Nos essais relatifs à l'action du pentachlorure de phosphore sont venus confirmer les observations antérieures de STEINKOPF, MIEG, HÉROLD (31), d'après lesquelles il ne se forme que des esters phosphoriques; il en est de même dans le cas de l'oxychlorure de phosphore et de la chlorhydrine sulfurique.

Pour compléter ces recherches, nous avons encore examiné l'action du chlorure de thionyle qui donne des résultats intéressants lors de la préparation de nombreux chlorures d'acides carboxyliques (32); nous avons remarqué toutefois qu'il laisse les arylsulfates inaltérés, même après contact pendant plusieurs heures sous pression à 100-110°. Les arylsulfates étant réfractaires à une chloruration, nous avons repris les essais avec le produit résultant de l'action directe de l'anhydrosulfate de pyridine sur le phénol à 40° et qui contient l'acide phénylsulfurique libre, instable; mais, là encore, notre tentative fut infructueuse et ne conduisit qu'à un mélange de composés contenant, entre autres, les sulfures et sulfoxydes qui prennent

naissance dans l'action du chlorure de thionyle sur les phénols.

B) Le deuxième procédé que nous avons en vue comporte l'action sur les phénates, non plus du chlorure de sulfuryle mais de ses éléments constitutifs, l'anhydride sulfureux et le chlore. SCHALL (33) a montré que l'anhydride sulfureux est absorbé avec un fort dégagement de chaleur par le phénate de sodium, en formant un composé qui répond à la formule globale C_6H_5ONa, SO_2 sans être toutefois un produit d'association moléculaire. Ce composé paraissant se comporter dans certaines réactions, comme sel de sodium d'un acide phénylsulfureux, dérivé d'acide sulfureux dissymétrique, SCHALL lui attribue la formule schématique $C_6H_5O - S - Na$, où l'atome de soufre est hexa-



valent et lié directement à l'atome de sodium. Le principal argument en faveur de cette formule est le fait que ce sel, chauffé en tube scellé à 190° avec des iodures alcooliques, donne naissance à des esters sulfoniques $C_6H_5O - S - R$



(34) et non à des sulfites $C_6H_5O - S - OR$. Cet argument



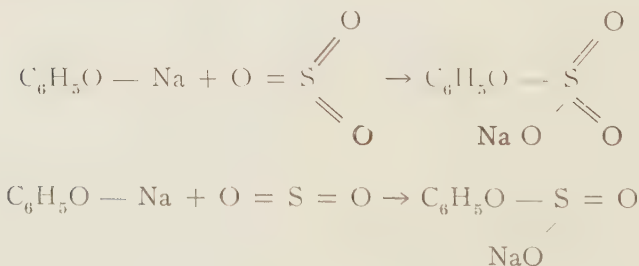
ne peut toutefois être considéré comme décisif car l'expérience montre que la nature des produits formés dans une réaction ne permet pas de fixer avec certitude la constitution des termes de départ. Dans le cas considéré, il est possible en effet que le sel de sodium subisse une modification par élévation de température ou par action des réactifs mis en contact avec lui; c'est ce qui se présente par exemple dans le même domaine pour les sulfites neutres d'alcoyle qui s'isomérisent en esters sulfoniques au simple contact d'amines tertiaires (35).

Par ailleurs, l'hypothèse de SCHALL conduit à considérer schématiquement le produit de réaction de l'anhydride sulfureux et du phénate anhydre comme résultant d'une intercalation du groupe $— SO_2 —$ entre les atomes d'oxygène et de sodium du reste $— ONa$, ce qui équivaut, pour l'atome de soufre, à la mise en action de deux valences nouvelles, soit à un passage de la tétra- à l'hexavalence. Or, d'une part ce changement de valence du soufre dans les conditions opératoires indiquées, paraît peu vraisemblable et, d'autre part, les esters étudiés, qui libèrent de l'anhydride sulfureux par simple hydrolyse, à froid, se comportent comme des dérivés de soufre tétravalent.

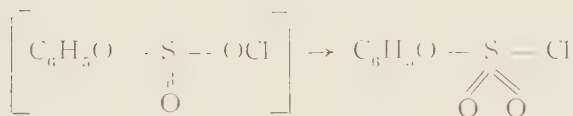
Nous admettons donc qu'en représentant le composé résultant de l'action de l'anhydride sulfureux sur le phénate de sodium anhydre, par la formule $C_6H_5O — S — ONa$,

$$\begin{array}{c} || \\ O \end{array}$$

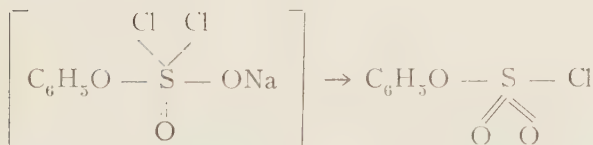
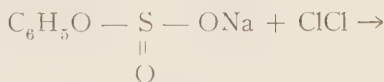
on rend mieux compte des conditions de sa formation et de sa décomposition extrêmement facile avec départ d'anhydride sulfureux. La formation de ce sel s'interprète par l'addition d'une molécule de phénate sur une des doubles liaisons oxygène-soufre de l'anhydride sulfureux, au même titre que la formation de phénylsulfate de sodium ou d'acide phénylsulfurique résulte de l'addition, respectivement d'une molécule de phénate de sodium ou de phénol, sur une des doubles liaisons oxygène-soufre de l'anhydride sulfurique :



Il nous a paru intéressant d'examiner le comportement du phénylsulfite de sodium vis-à-vis des halogènes et, en particulier, vis-à-vis du chlore. Pour la préparation du produit de départ, nous avons évité de faire réagir directement, suivant les indications de SCHALL, l'anhydride sulfureux sur le phénate anhydre pour recourir à un mode opératoire plus doux consistant à introduire un poids calculé d'anhydride sulfureux, dans une suspension benzénique agitée et refroidie de phénate de sodium anhydre. C'est la suspension de phénylsulfite ainsi obtenue qui a été soumise à l'action de chlore. Le produit résultant contient, en solution dans le benzène, à côté de phénol et de chlorophénols, du chlorosulfate de phényle, dont la formation peut s'interpréter de la manière suivante :



ou encore,



Le second schéma paraît toutefois être le plus vraisem-

blable car il rend compte des propriétés des composés à atome de soufre tétravalent; de plus, l'allure de la réaction permet d'admettre l'existence d'un produit d'addition intermédiaire. En effet, l'introduction de chlore dans la suspension fluide de phénylsulfite est accompagnée, à son début, d'un épaissement très marqué du produit de réaction; par la suite, la bouillie devient moins compacte et fait place petit à petit à une masse gélatineuse, translucide, de chlorure de sodium. On pourrait penser que la variation dans la fluidité de la suspension est due uniquement à la formation de ce chlorure de sodium et que l'épaississement correspond à une fixation de diluant, phénomène lié à l'évolution du chlorure de sodium naissant; or, cela ne peut guère être le cas car, dans les exemples connus de formation de chlorure de sodium, à partir de produits insolubles en milieu organique, l'apparition de ce sel coïncide toujours avec une augmentation de la fluidité des suspensions.

Nous avons appliqué cette méthode de préparation des chlorosulfates d'aryle, au phénol, à l'o-chlorophénol et aux o- et p-crésol.

Si, dans la succession des opérations exécutées précédemment à partir du phénate, on supprime la phase intermédiaire de préparation du phénylsulfite en faisant arriver simultanément de l'anhydride sulfureux et du chlore, on constate qu'il apparaît uniquement des chlorophénols, même si l'anhydride sulfureux est en excès par rapport au chlore. C'est donc que la vitesse d'action du chlore sur le phénate est beaucoup supérieure à celle de l'addition de ce dernier sur l'anhydride sulfureux.

Dans le même ordre d'idées, nous avons substitué le phénol au phénate de sodium. Un travail déjà ancien de HÖLZER (36) indique que l'anhydride sulfureux s'unit au phénol en donnant un produit peu stable qui, pourtant, serait dis-

tillable dans un courant d'anhydride sulfureux. Nous avons repris l'étude du problème en opérant avec ou sans diluant à différentes températures ; il se dégage de ces essais que le phénol ne retient que l'anhydride qu'il dissout ; la constitution du produit formé varie, en effet, avec la température et la presque totalité de l'anhydride sulfureux peut être éliminée par un courant d'azote. Le corps résultant de la distillation dans un courant d'anhydride sulfureux, n'est autre qu'une de ces solutions.

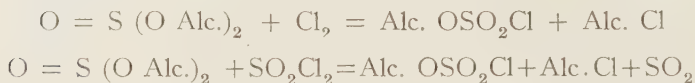
Le passage d'un courant de chlore dans les solutions phénoliques d'anhydride sulfureux ne donne naissance, comme nous pouvions le prévoir, qu'à des chlorophénols.

Poursuivant nos investigations, nous avons examiné tout d'abord la possibilité de préparer les bromo et iodosulfates d'aryle, encore inconnus, par une voie analogue à celle qui nous a conduit aux chlorosulfates, c'est-à-dire en faisant agir respectivement le brome et l'iode sur les arylsulfites alcalins. Avec l'iode nos essais sont restés sans résultats, mais avec le brome, nous avons obtenu, dans le cas du phénylsulfite de sodium, le bromosulfate attendu.

Par ailleurs, nous avons étendu la préparation des chlorosulfates, par action du chlore sur les sulfites, à la série aliphatique. Nous avons constaté, en effet, que le méthylsulfite de sodium se comporte comme le phénylsulfite, en donnant naissance à du chlorosulfate de méthyle. Par contre, le brome ne permet pas d'atteindre le bromosulfate correspondant.

C) Les sulfites d'alcoyle, soumis à l'action ménagée du chlore à basse température sont transformés, suivant les observations de R. LEVAILLANT (37) en chlorosulfate et en chlorure d'alcoyle. Le chlorure de sulfuryle engendre la

même transformation et, dans les deux cas, le chlorosulfate se forme avec des rendements quasi quantitatifs:

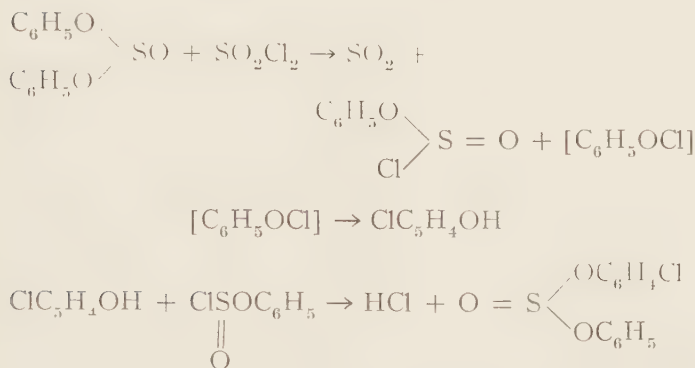


Le chlorure de sulfuryle se comporte donc, bien que ces réactions soient effectuées à basse température, comme le chlore lui-même.

En passant à la série aromatique, et en soumettant les sulfites d'aryle à l'action du chlore et du chlorure de sulfuryle, nous avons observé, comme on pouvait le prévoir, des réactions différentes de celles fournies par les sulfites d'alcoyle et ne permettant pas d'aboutir aux chlorosulfates d'aryle. Le sulfite de phényle, par exemple, préparé soit suivant les indications de RICHTER (38), soit par la méthode que nous avons indiquée antérieurement (39) à partir de phénate anhydre et chlorure de thionyle, soumis en milieu de tétrachlorure de carbone à 0°, à l'action d'un courant de chlore desséché, reste pour ainsi dire inaltéré. En opérant à ébullition du diluant pendant plusieurs heures, une petite fraction seulement de sulfite est scindée en chlorosulfite (40), chlorophénols et chlorure de thionyle. Lorsqu'on introduit, par contre, directement du chlore dans le sulfite, à 120-130°, celui-ci est détruit complètement en donnant des chlorophénols et des produits sulfurés résultant vraisemblablement de l'action sur ces chlorophénols, du chlorure de thionyle formé dans la scission; on ne trouve plus que des traces de chlorosulfites.

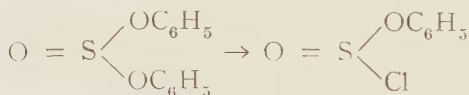
Si on remplace dans ces expériences, le chlore par du chlorure de sulfuryle, on constate, contrairement à ce qui se passe dans la série aliphatique, que ce dernier agit plus activement que le chlore. Après 24 heures de contact à

froid avec une quantité équimoléculaire de chlorure de sulfuryle, 40 % du sulfite de phényle engagé sont scindés avec formation de chlorosulfite, de chlorophénol et de sulfite mixte dont la présence s'interprète de la manière suivante :

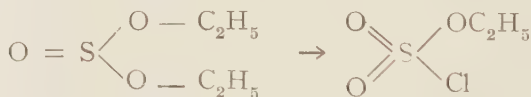


Cette réaction, qui constitue un mode de formation pour les chlorosulfites d'aryle, marque une différence très nette dans le comportement des sulfites neutres d'alcoyle et d'aryle. La différence en question tient dans le fait que, pour les sulfites d'aryle, comme d'ailleurs pour tous les composés phénoliques, l'atome d'oxygène de la fonction phénolique est beaucoup plus solidement lié au noyau benzénique que ne l'est l'atome d'oxygène d'un groupe alcoolique. Il suffit en effet de comparer le remplacement de la fonction hydroxyle par les halogènes et le groupe amine, respectivement dans les phénols et les alcools ou encore d'examiner les stabilités relatives des chlorocarbonates et des chlorosulfites dans les séries aromatique et aliphatique. Ce dernier exemple est particulièrement suggestif et a fait l'objet de recherches récentes (41); alors que les chlorosulfites d'alcoyle sont facilement décomposés par la chaleur en gaz sulfureux et chlorure d'alcoyle, les chlorosulfites d'aryle ne sont détruits qu'à des températures beaucoup plus élevées

en donnant, à côté de gaz sulfureux, des produits complexes de décomposition exempts de chlorure d'aryle ou n'en contenant que des traces. De même, les chlorocarbonates d'alcoyle se scindent en chlorure d'alcoyle et gaz carbonique, alors que cette décomposition est impossible à réaliser avec les chlorocarbonates d'aryle, même en présence de catalyseur (42). On peut interpréter cette différence de réactivité en faisant intervenir la notion de capacité affinitaire (43), découlant de l'hypothèse de WERNER sur l'affinité variable, ou celle de Fajans (44) sur le caractère respectivement attractif ou répulsif de certains radicaux. Le radical aryle, qualifié de radical attractif ou à forte capacité affinitaire, retient beaucoup plus fortement l'atome d'oxygène qui lui est lié que les radicaux alcoyle qui sont doués de capacités affinitaires plus faibles, de telle sorte que la scission d'un dérivé phénolique doit se produire entre l'atome d'oxygène et l'atome ou groupe d'atomes qui lui est lié :



alors que dans le même cas, celle d'un dérivé alcoolique se fait entre le groupe alcoyle et le reste de la molécule :



PARTIE EXPÉRIMENTALE

PREMIÈRE PARTIE

Le chlorure de sulfuryle que nous avons employé dans nos premiers essais était préparé par la méthode de RUFF (45), c'est-à-dire par décomposition de chlorhydrine sulfurique, chauffée à 180° en présence de sulfate mercurique. L'élimination de la chlorhydrine entraînée par la distillation, rendant la purification assez délicate, nous avons eu recours par la suite au chlorure de sulfuryle industriel. La purification de ce produit, chargé de chlore dissous, comporte une première distillation destinée à séparer les restes de catalyseurs organiques utilisés pour sa synthèse à partir d'anhydride sulfureux et de chlore; on procède ensuite, à l'abri de l'humidité, à un fractionnement qui enrichit en chlore les têtes de distillation et on conserve les portions du distillat, limpides et absolument incolores. La rectification peut être rendue plus rapide en enlevant les dernières traces de chlore par agitation avec du mercure, mais le procédé possède l'inconvénient de détruire une petite quantité de chlorure de sulfuryle et de libérer de l'anhydride sulfureux qui reste dissous.

A) Chlorure de sulfuryle et phénates en milieu aqueux

1) 47 gr. de phénol sont dissous dans 50 gr. d'une solution de soude caustique à 40 %; le liquide visqueux, refroidi à 0°, est introduit petit à petit dans 68 g, soit une quantité équimoléculaire, de chlorure de sulfuryle énergi-

quement agité et maintenu à une température inférieure à $+ 10^{\circ}$. Après une heure, on reprend à l'eau glacée. Le produit huileux qui se sépare de la solution aqueuse est complètement soluble dans l'alcali dilué; séparé par extraction au benzène, lavé pour éliminer toute trace de chlorure de sulfuryle non transformé, séché et distillé sous vide, il apparaît comme constitué essentiellement par du phénol; du résidu de distillation on retire du p-chlorophénol.

2) On laisse écouler, goutte à goutte, 34 g de chlorure de sulfuryle ($1/4$ mol-g) dans 50 g ($1/2$ mol-g) de soude caustique à 40 %. Le liquide est agité et la température est maintenue, comme précédemment, aux environs de $+ 10^{\circ}$. Après une heure, on reprend au benzène, et lave à l'alcali dilué et à l'eau pour hydrolyser le chlorure de sulfuryle restant. La solution benzénique ne fournit encore à la distillation que du phénol, à côté de traces de p-chlorophénol.

Nous avons soumis aux mêmes essais le p- et l'o-crésol, le p-nitrophénol, dans aucun cas nous n'avons constaté la formation de dérivés chlorosulfonylés.

Notons que l'impossibilité d'éviter une hydrolyse du chlorure de sulfuryle dans les expériences précédentes peut paraître étonnante si on les rapproche des réactions effectuées dans les mêmes conditions avec le phosgène et qui conduisent respectivement, au chlorure de l'acide phénylcarbonique $C_6H_5OCOC l$ (46) et au carbonate de phényle $(C_6H_5O)_2CO$ (47), bien que la vitesse d'hydrolyse du phosgène par l'eau seule soit, ainsi que nous avons pu le constater, beaucoup supérieure à celle de l'hydrolyse du chlorure de sulfuryle dans des conditions identiques.

B) Chlorure de sulfuryle et phénols en milieu basique anhydre

Chlorure de sulfuryle et pyridine.

On fait arriver 20 g (1/4 mol-g) de pyridine dans une solution refroidie à -15° de 34 g (1/2 mol-g) de chlorure de sulfuryle dans le chloroforme, en réglant l'introduction de manière à ce qu'il n'y ait pas élévation notable de température. Après évacuation du solvant sous vide, il reste une matière sirupeuse jaune qui possède encore l'odeur du chlorure de sulfuryle. Mise au contact d'eau glacée, elle libère de l'anhydride sulfureux et donne naissance à un produit floconneux qui est de l'anhydrosulfate de pyridine (24). Conservée à l'abri de l'humidité sous pression ordinaire, elle se décompose progressivement en libérant du chlorure de sulfuryle et de l'anhydride sulfureux; sous vide, en présence de soude caustique et d'acide sulfurique, elle laisse, après quelques semaines, un résidu de nature complexe, contenant vraisemblablement, outre des dérivés chlorés de la pyridine, des produits résultant d'une ouverture de cycle.

Une analyse effectuée aussitôt après sa préparation, sur la matière obtenue par action de la pyridine sur le chlorure de sulfuryle, dans les conditions précitées, permet de conclure qu'il s'agit d'un produit d'addition molécule à molécule, le chlorure de N-chlorosulfonylpyridinium

$$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{cases}$$
 bien que les dosages de soufre et de chlore ne se rapprochent qu'approximativement des valeurs théoriques correspondant au composé $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{SO}_2\text{Cl}_2$:

Analyse:

Subs. 0,631 g — BaSO_4 , 0,635 g — tr. 13,8 %, cal. 14,95 %.

Subs. 0,413 g — Ag Cl , 0,592 — tr. 35,5 % Cl , cal. 33,17 %.

La même analyse effectuée 3 heures après la préparation du produit donne :

Subs. 0,825 g — BaSO_4 , 0,558 g, soit 9,29 % S .

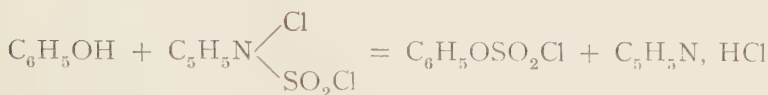
La constitution donnée au produit est confirmée par son action sur les phénols :

Chlorure de N-chlorosulfonylpyridinium et phénol.

Le liquide sirupeux constitué par le chlorure de N-chlorosulfonylpyridinium, décrit précédemment, est dilué au benzène anhydre, puis additionné d'une solution benzénique de 24 g (1/4 mol-g) de phénol (a); il apparaît des cristaux blancs. Après quelques heures de contact, on lave à l'eau glacée acidulée jusqu'à disparition de toute odeur de pyridine et de chlorure de sulfuryle. On dessèche ensuite la solution benzénique et on effectue une distillation sous vide; lorsque le solvant est évacué, il passe du phénol, du p-chlorophénol puis, à 98° sous 12 mm., 3 cm³ d'un liquide incolore, d'odeur piquante rappelant à la fois celle du phénol et du benzène sulfochlorure. Ce liquide est insoluble à froid dans les alcalis dilués et sa solution alcoolique ne se colore pas en présence de chlorure ferrique; il ne possède donc pas de fonction phénolique libre. L'analyse qualitative y décèle du soufre et du chlore. Ces pro-

(a) Phénol desséché, par entraînement d'eau au toluène, puis rectifié.

priétés permettent d'admettre qu'on se trouve en présence du chlorure de l'acide phénylsulfurique $C_6H_5OSO_2Cl$:



Analyse:

Subs. 0,308 — $BaSO_4$, 0,373 g, soit 16,61 % S.

Subs. 0,423 g — $AgCl$, 0,315 g, soit 18,41 % Cl

Subs. 0,052 g — CO_2 , 0,0716 g, soit 37,54 % C

calculé pour $C_6H_5OSO_2Cl$: 16,62 % S, 18,44 % Cl, 37,40 % C.

Les résultats de l'analyse quantitative confirment l'identité du composé obtenu, comme d'ailleurs l'étude de l'allure réactionnelle qui fera l'objet d'un chapitre ultérieur.

Le chlorure de l'acide phénylsulfurique ou chlorosulfate de phényle est insoluble dans l'eau; il est miscible en toutes proportions au benzène, à l'éther et autres solvants organiques. Distillé sous 735 mm., il passe à 221-222° en subissant un brunissement et une légère décomposition. Il cristallise à + 4°.

Chlorure de sulfuryle, pyridine et phénols.

On peut se dispenser, dans la préparation du chlorosulfate de phényle, d'isoler le chlorure d'N-chlorosulfonylpyridinium. La méthode est simplifiée et les rendements sont améliorés en utilisant l'un des modes opératoires suivants:

Le phénol (1 mol-g), dissous dans la pyridine (1 mol-g), est introduit petit à petit dans une quantité équimoléculaire de chlorure de sulfuryle dilué par du toluène, refroidi par

un mélange glace-sel et énergiquement agité. Il apparaît immédiatement des cristaux blancs abondants. Après écoulement de la solution pyridinique de phénol, on continue à agiter pendant une heure et on filtre. Le filtrat, qui contient le chlorosulfate, est lavé plusieurs fois avec une solution de soude caustique diluée pour éliminer les produits acides et phénoliques, puis à l'acide chlorhydrique pour enlever la pyridine. Après quoi, on dessèche la solution toluénique sur le sulfate de sodium anhydre, et on distille sous vide. Le résidu de la filtration, qui dégage de l'anhydride sulfureux, est complètement soluble dans l'eau et régénère la pyridine par action d'alcali caustique; chauffé, il fond vers 30° et perd de l'anhydride sulfureux, puis de la pyridine; si on continue le chauffage jusqu'à cessation du dégagement d'anhydride sulfureux, il reste du chlorhydrate de pyridine imprégné de pyridine. Le produit examiné renfermait donc un mélange de chlorhydrate de pyridine et du produit d'association de l'anhydride sulfureux et de la pyridine (48).

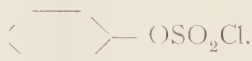
Le rendement en chlorosulfate qui, dans l'expérience précédente, ne dépasse pas 18 %, s'élève considérablement lorsqu'on augmente la proportion de phénol et de pyridine, par rapport au chlorure de sulfuryle employé.

Dans ces réactions, une partie du phénol mis en œuvre est chloré. On trouve par ailleurs, dans les queues de distillation, de petites quantités d'oxyde de phényle.

L'action du chlorure de sulfuryle sur les phénols en milieu de pyridine a permis de préparer, outre le chlorosulfate de phényle, les chlorosulfates de m-crésyle, de p-crésyle et d'o-chlorophényle.

C) Chlorure de sulfuryle et phénates en milieu anhydre

Préparation du chlorosulfate de phényle



1° On fait arriver dans une solution benzénique de chlorure de sulfuryle (1,25 mol-g) bien agitée et maintenue entre 0 et + 5°, une suspension de phénate de sodium (1 mol-g) dans le benzène anhydre. La bouillie de phénate, à peine introduite se fluidifie et mène en fin d'opération, à une liqueur brune contenant en suspension du chlorure de sodium gélatineux. Cette liqueur est lavée à l'eau puis à la soude caustique diluée et glacée, elle est finalement desséchée et distillée sous vide. On obtient, dans ces conditions, du chlorosulfate de phényle avec un rendement qui atteint 82 % par rapport au phénol mis en œuvre. Toutefois, si des précautions ne sont pas prises pour éviter l'influence de l'humidité sur les réactifs en présence, le rendement tombe rapidement au-dessous de 50 %.

Les produits phénoliques éliminés par lavage à l'alcali dilué renferment, à côté de phénol non transformé, du p-chlorophénol.

2° La préparation du chlorosulfate de phényle est moins délicate si l'on inverse l'ordre des opérations, en introduisant la solution de chlorure de sulfuryle dans la suspension de phénate et dans le récipient même où elle a été obtenue. Cette technique est rendue possible par le fait que le chlorosulfate de phényle n'agit pour ainsi dire pas sur le phénate en excès, aux environs de 0°. Toutefois, la méthode nécessite un volume de diluant plus considérable que dans le cas précédent, car l'addition des premières gouttes

de chlorure de sulfuryle rend la suspension de phénate plus compacte. C'est là un inconvénient, la séparation du chlorosulfate de sa solution benzénique ou toluénique, entraînant des pertes qui peuvent atteindre 6 g par 100 cm³ de toluène distillé. Il y a donc, à ce point de vue, intérêt à avoir en fin d'opération une solution de chlorosulfate aussi concentrée que possible.

3° Lorsqu'on introduit la suspension de phénate dans la solution de chlorure de sulfuryle, à température ordinaire, sans refroidir, le produit en réaction s'échauffe fortement en même temps qu'il se dégage de l'anhydride sulfureux. Après lavage à l'eau glacée et à l'alcali dilué, on constate que le benzène séparé ne renferme aucune matière en dissolution; la lessive alcaline ayant éliminé la totalité des produits formés, il ne s'agissait donc que de phénols chlorés.

4° Si, dans l'expérience précédente, la réaction entre phénate et chlorure de sulfuryle se fait à basse température, aux environs de — 20°, le rendement en chlorosulfate de phényle ne dépasse pas 25 à 30 %.

Le phénate de sodium anhydre est préparé suivant la méthode classique (49), consistant à faire agir le sodium finement divisé sur le phénol en solution benzénique à ébullition. Nous avons également fait usage d'un produit résultant de la déshydratation de phénate de sodium obtenu en dissolvant du phénol dans une solution concentrée de soude caustique; cette déshydratation s'effectue par un entraînement au toluène, suivi d'un chauffage à 220° sous vide.

Chlorosulfate de p-crésyle $\text{CH}_3\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—OSO}_2\text{Cl}$

La technique employée est exactement celle qui donne les meilleurs résultats dans le cas du phénol; il y a lieu toutefois d'utiliser une soude caustique très diluée et glacée pour éliminer les produits phénoliques, car le chloro-

sulfate cherché est plus sensible que celui de phényle, à l'action des solutions alcalines. Le chlorosulfate de p-crésyle ou chlorure de l'acide p-crésylsulfurique est un liquide légèrement teinté de jaune, distillant à 114-116° sous 13 mm. Son odeur est très voisine de celle du chlorosulfate de phényle.

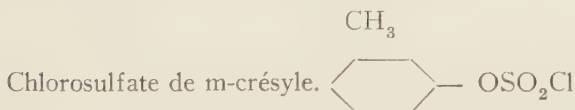
Analyse:

Subs. 0,272 g — BaSO₄, 0,317 g — tr. 16,02 %

Subs. 0,272 g — AgCl, 0,187 g — tr. 17,04 % Cl
calculé pour CH₃C₆H₄OSO₂Cl: 15,5 % S et 17,19 % Cl.

Le dérivé sodé du p-crésol est préparé, soit par l'une des deux méthodes signalées dans le cas du phénate de sodium, soit encore par double décomposition entre crésol et éthylate de sodium. Dans ce dernier cas, il importe d'éliminer les dernières traces d'alcool qui réagiraient avec le chlorure de sulfuryle; on y arrive en entraînant deux fois au toluène puis en maintenant sous vide à 200° pendant quelques heures (50); la masse recueillie est pulvérisée sous le benzène. Ce procédé de préparation du dérivé sodé est plus rapide que celui qui utilise le sodium car la disparition du métal en fin de réaction est extrêmement lente.

Signalons que l'étude de l'action du chlorure de sulfuryle sur le p-crésol avait fourni à PERATONER et VITALE (51), de même qu'à MAZZARA et LAMBERTI-ZANARDI (52), les 2 ou 2,6 dichloro-p-crésol, suivant les quantités respectives de produits mis en jeu.



Ce composé est préparé comme son isomère dérivant de

p-crésol. C'est un liquide à peine teinté de jaune, distillant à 115° sous 14 mm.

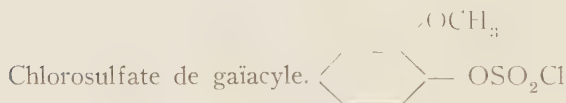
Analyse:

Subs. 0,326 g — BaSO₄, 0,371 g — tr. 15,61 % S

Subs. 0,326 g — AgCl, 0,226 g — tr. 17,08 % Cl
calculé pour C₁₁H₇C₆H₄(OSO₂Cl): 15,5 % S et 17,19 % Cl.

On part d'un m-crésol purifié selon les indications de DARZENS (53), c'est-à-dire régénéré à partir du produit d'addition que donne le m-crésol avec l'acétate de sodium anhydre, en milieu benzénique à froid. Le dérivé sodé est obtenu par l'une ou l'autre des méthodes indiquées dans le cas du p-crésol.

L'étude de l'action du chlorure de sulfuryle sur le m-crésol, avait fourni à PERATONER et CORONEDI (17), le 4-chloro-m-crésol.



Le dérivé sodé qui sert à sa préparation, s'obtient par action d'éthylate de sodium sur du gaïacol anhydre. En mettant en jeu des quantités équimoléculaires de ces deux produits, il se forme le dérivé sodé normal CH₃OC₆H₄ONa, alors que celui qui résulte de l'action directe de sodium (54) est un composé d'addition avec le gaïacol.

Le chlorosulfate de gaïacyle ou chlorure de l'acide gaïacylsulfurique (55), est un liquide huileux teinté de jaune, d'odeur agréable, distillant à 97° sous 1 mm.

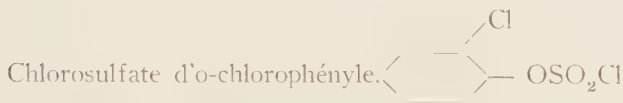
Analyse:

Subs. 0,213 g — BaSO₄, 0,221 g — tr. 14,24 % S

Subs. 0,213 g — AgCl, 0,140 g — tr. 16,26 % Cl

calculé pour CH₃OC₆H₄OSO₂Cl: 14,38 % S et 15,95 % Cl.

L'action du chlorure de sulfuryle sur le gaïacol a été étudiée précédemment par PERATONER et ORTELEVA (17) qui obtinrent, suivant les quantités respectives de produits mis en œuvre, des gaïacols mono-, di-, ou tri-chlorés.



Il se prépare comme celui de phényle. La réaction entre chlorophénate de sodium (56) et chlorure de sulfuryle étant vive, il est nécessaire de refroidir par un mélange glace-sel.

Le chlorosulfate d'o-chlorophényle est un liquide d'odeur phénolique assez marquée, distillant à 119° sous 12 mm. Fraîchement préparé il est incolore; conservé en flacon ordinaire, il jaunit légèrement à la longue, en même temps qu'apparaissent de petites quantités d'acide chlorhydrique et d'anhydride sulfureux.

Analyse:

Subs. 0,359 g — AgCl, 0,460 g — tr. 31,66 % Cl

Subs. 0,248 g — BaSO₄, 0,258 g — tr. 14,28 % S

calculé pour ClC₆H₄OSO₂Cl: 14,097 % S et 31,27 % Cl.



Le p-nitrophénol en solution alcoolique est additionné

d'une solution aqueuse concentrée de soude caustique; le p-nitrophénate hydraté $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa}$, 4 H_2O (57), jaune citron, qui précipite immédiatement, est essoré puis déshydraté par entraînement d'eau au moyen de xylène. Le produit anhydre, rouge brique, empâté dans le benzène desséché, forme une suspension très fluide qui, introduite dans une solution benzénique de chlorure de sulfuryle, aux environs de 0° , se maintient plusieurs heures sans aucun changement apparent. Si au contraire, la solution de chlorure de sulfuryle est à une température de $+5$ à $+10^\circ$, la coloration rouge de la suspension vire petit à petit au jaune, sans qu'il y ait élévation notable de température.

Le filtrat benzénique, débarrassé par lavage à l'alcali dilué, du p-nitrophénol non transformé, est desséché, puis distillé sous vide.

Le chlorosulfate de p-nitrophényle est un liquide visqueux, très légèrement teinté de jaune et qui passe à 135° sous 1 mm. Il se forme avec un rendement atteignant 90 %, vraisemblablement par le fait que le p-nitrophénol est relativement peu sensible à l'action des halogènes, à basse température.

Analyse:

Subs. 0,264 g — BaSO_4 , 0,261 g — tr. 13,58 % S

Subs. 0,264 g — AgCl , 0,159 g — tr. 14,86 % Cl

Subs. 0,217 g — N_2 à 19° sous 736 mm. 10,8 cm^3 — tr. 5,72 % N

calculé pour $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OSO}_2\text{Cl}$: 13,47 % S, 14,94 % Cl et 5,89 % N.

PERATONER et VITALE (20) mentionnent, dans le compte rendu de leur étude sur l'action du chlorure de sulfuryle,

que celui-ci n'altère pas le p-nitrophénol à pression ordinaire.



La réaction entre β -naphtolate de sodium (58) et chlorure de sulfuryle en milieu benzénique ne présente apparemment aucune différence avec celle des phénates déjà mentionnés. Cependant, la séparation du chlorosulfate, qui se forme avec des rendements très faibles, est particulièrement laborieuse. Après des lavages répétés à l'alcali dilué, pour éliminer de la solution benzénique le β -naphtol non transformé et les naphtols chlorés, on évapore cette solution sous pression réduite et on procède à des cristallisations répétées en présence de noir animal. On arrive finalement à isoler le chlorosulfate de β -naphtyle, produit solide incolore, fondant à 76-77°.

Analyse:

Subs. 0,203 g — BaSO₄, 0,1906 g — tr. 12,89 % S

Subs. 0,203 g — AgCl, 0,123 g — tr. 14,95 % Cl

Subs. 0,058 g — CO₂, 0,106 g — tr. 49,82 % C

calculé pour C₁₀H₇O₃SCl: 13,19 % S, 14,63 % Cl et 49,48 % C.

L'action du chlorure de sulfuryle sur le β -naphtol a déjà été examinée par ARMSTRONG et ROSSITER (59). Ces auteurs, qui n'avaient en vue que la chloruration, obtinrent du 1-chloro ainsi que du dichloro β -naphtol.

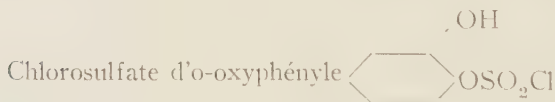
Chlorure de sulfuryle et dérivés sodés de diphénols.

I. — PYROCATÉCHINE.

La pyrocatechine étant très sensible à l'action des halogènes, il est normal que le chlorure de sulfuryle la chlorure, même en milieu étheré à basse température. PERATONER et VITALE (10) ont, en effet, montré qu'il se forme, suivant les quantités respectives de produits mis en jeu, de la 4-chloro ou de la 4-5-dichloropyrocatechine; ces deux dérivés sont toujours accompagnés d'une faible proportion d'o-chloropyrocatechine (60).

Nous avons étudié l'action du chlorure de sulfuryle sur les pyrocatechine mono et disodée (61), à basse température.

Pyrocatechine monosodée: On introduit rapidement et en atmosphère d'hydrogène, une solution alcoolique d'éthylate préparée à partir de 4,5 g de sodium, dans une solution alcoolique anhydre de 22 g de pyrocatechine. Le liquide est évaporé à pression ordinaire dans un courant d'hydrogène, en élevant petit à petit la température du bain d'huile de chauffage jusqu'à 140°. Le produit desséché est repris avec 100 cm³ de benzène anhydre et soumis à une nouvelle distillation de manière à évacuer les dernières traces d'alcool ainsi que la pyrocatechine en excès; on maintient pendant un certain temps à 170°, puis on laisse refroidir, toujours dans un courant d'hydrogène. Il reste une poudre blanche, impalpable, qui se colore en vert au contact des moindres traces d'air et d'humidité.



La pyrocatechine monosodée, préparée au cours de l'opération précédente, est empâtée avec du benzène anhydre et introduite dans une solution benzénique de 30 g. de

chlorure de sulfuryle, refroidie à 0°; il apparaît petit à petit une coloration bleu-noir, sans échauffement notable. Après une heure d'agitation, on laisse la température remonter vers 10-15°, puis on filtre. La solution est lavée plusieurs fois à l'eau glacée, puis à l'eau à 20° afin de dissoudre les chloropyrocatechines, elle est ensuite desséchée et distillée sous vide à une température inférieure à 45°. Il reste une huile brune possédant l'odeur piquante caractéristique des chlorosulfates d'aryle avec un goût rappelant celui du gaïacol. Cette huile, chauffée au-dessus de 50°, perd petit à petit du gaz chlorhydrique en même temps que sa coloration augmente; elle ne peut donc pas être soumise à une purification par fractionnement, même sous un vide poussé. Cependant, les dosages de soufre et de chlore permettent d'admettre qu'on se trouve en présence du chlorosulfate d'o-oxyphényle, hypothèse qui est pleinement confirmée par l'attitude réactionnelle du composé en question. Son instabilité est due à la contiguïté des groupes $-\text{OSO}_2\text{Cl}$ et $-\text{OH}$.

Analyse:

Subs. 0,248 g — BaSO_4 , 0,292 g — tr. 16,02 % S
 0,315 g — AgCl , 0,217 g — tr. 17,02 % Cl
 calculé pour $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OSO}_2\text{Cl}$: 15,35 % S et 17,02 % Cl.

Pyrocatechine disodée: Elle se prépare en mettant en jeu des quantités appropriées de pyrocatechine et de sodium et en observant les mêmes précautions que pour obtenir la pyrocatechine monosodée.

Pyrocatechine disodée et chlorure de sulfuryle.

La poudre grise impalpable, préparée au cours de l'opération précédente, mise en contact avec une solution benzénique de chlorure de sulfuryle, refroidie à — 5°, réagit

beaucoup plus vivement que le dérivé monosodé. Le liquide obtenu, après filtration puis lavage à l'eau, est distillé sous pression réduite; il reste un produit huileux, brun, d'odeur piquante, qu'on ne peut distiller sous vide car, déjà à 100° sous 1 mm., il abandonne de l'anhydride sulfureux et du gaz chlorohydrique; la décomposition devient vive vers 170°. Il s'agit d'un mélange complexe de chlorosulfates et de produits chlorés; la rectification étant impossible, nous n'avons pas pu atteindre l'o-dichlorosulfate de phényle $C_6H_4 (OSO_2Cl)_2$ qui peut normalement prendre naissance dans la réaction.

II. HYDROQUINONE.

L'hydroquinone est extrêmement sensible à l'action des halogènes (62) qui donnent naissance à des produits d'addition, de substitution et d'oxydation. On retrouve cette sensibilité dans l'attitude vis-à-vis du chlorure de sulfuryle qui, d'après PERATONER et GEUCO (17), provoque la formation, en milieu étheré, de nombreux dérivés: monochloro- et 2-3-dichlorohydroquinone, quinhydrone, quinone, di- et tétrachlorure de quinone, tétrachloroquinone.

La préparation de l'hydroquinone monosodée et de l'hydroquinone disodée est identique à celle des dérivés correspondants de la pyrocatéchine.

Hydroquinone monosodée et chlorure de sulfuryle.

En mettant en contact à — 10°, dans les conditions habituelles, des quantités équimoléculaires d'hydroquinone monosodée et de chlorure de sulfuryle, il est impossible, en fin de réaction, de séparer le chlorosulfate de p-oxyphényle, trop peu stable pour supporter une distillation, des produits oxydés et chlorés formés concurremment. La présence de ce chlorosulfate est cependant rendue manifeste

par sa décomposition, dès 100°, avec départ d'anhydride sulfureux, et par sa réaction avec les amines.

DEUXIÈME PARTIE

A) Action des agents chlorurants sur les arylsulfates alcalins

Phénylsulfate de potassium et pentachlorure de phosphore.

Le phénylsulfate est préparé par l'un des procédés suivants :

a) 100 g de phénol sont dissous dans une solution de 60 g de potasse caustique dans 80 cm³ d'eau ; on porte le liquide à 60° et on y introduit petit à petit 125 g de pyrosulfate de potassium finement pulvérisé. On maintient la température aux environs de 60° pendant 8 à 10 heures, puis on extrait à l'alcool éthylique bouillant. La solution alcoolique abandonne en refroidissant, environ 30 g. de phénylsulfate de potassium qui cristallise en paillettes brillantes. Le rendement, faible par rapport à la quantité de phénol mise en œuvre, ne peut guère être augmentée car, d'une part on doit utiliser un excès de phénate de manière à ce que le milieu reste toujours alcalin et, d'autre part, on ne peut éviter une hydrolyse partielle du pyrosulfate.

b) On prépare de l'anhydrosulfate de pyridinium (63) par distillation d'oléum dans la pyridine en milieu de tétrachlorure de carbone, lavage rapide du produit obtenu, à l'eau glacée pour éliminer le sulfate de pyridine et séchage sous vide sur du pentoxyde de phosphore. 40 g. de cet anhydrosulfate sont introduits dans 25 g. de phénol fondu, le tout est porté pendant quelques minutes à 50°, puis versé dans l'eau. On extrait à l'éther, le phénol non trans-

formé, puis on neutralise la solution aqueuse par addition de 25 g. de potasse caustique. Le liquide est clarifié au noir animal, puis concentré sous vide. On obtient de 35 à 40 g. de phénylsulfate de potassium.

20 g. de phénylsulfate de potassium desséché sont mélangés intimement à 40 g. de pentachlorure de phosphore, introduits dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et chauffés au bain-marie; il se forme rapidement une bouillie qu'on verse, après deux heures de chauffage, dans l'eau glacée; on traite alors à l'alcali dilué jusqu'à réaction nettement alcaline, on porte à 50-60° et on extrait au benzène. L'extrait ainsi obtenu ne renferme pas trace de chlorosulfate de phényle.

En reprenant immédiatement au benzène la bouillie résultant de l'action du pentachlorure, on obtient une solution d'où l'on peut séparer, à côté de phénol, de chlorophénols et d'oxychlorure de phosphore, le dichlorure de l'acide phénylphosphorique $C_6H_5OPOCl_2$ qui bout à 126-127° sous 13 mm. Le résidu de distillation est un mélange de produits phénoliques phosphorés et chlorés.

Phénylsulfate de potassium et oxychlorure de phosphore.

20 g. de phénylsulfate de potassium desséché et finement pluvérisé sont mis en suspension dans 40 g. d'oxychlorure de phosphore, on porte à ébullition pendant 3 heures, puis on soumet à une distillation fractionnée. On isole comme précédemment 8 à 10 g. de dichlorure de l'acide phénylphosphorique et de plus, une petite quantité de chlorure de l'acide diphenylphosphorique $(C_6H_5O)_2POCl$, bouillant à 194-197°, sous 13 mm.

L'hydrolyse alcaline des produits de réaction montre qu'il ne s'est pas formé de chlorosulfate de phényle.

Phénylsulfate de potassium et chlorure de thionyle.

On met 20 g. de phénylsulfate de potassium, sec et finement divisé, en suspension dans 25 cm³ de chlorure de thionyle fraîchement distillé et agité avant emploi, avec de la chaux vive pulvérisée. On chauffe à reflux pendant 10 heures en évitant l'accès de l'humidité. Le produit solide séparé est le phénylsulfate non transformé.

Le résultat reste le même en chauffant sous pression pendant 4 heures à 100°.

Phénylsulfate de potassium et chlorhydrine sulfurique.

En faisant agir de la chlorhydrine sulfurique en excès, sans précaution particulière sur du phénylsulfate pulvérisé, on observe une réaction vive avec élévation de température et départ de gaz chlorhydrique; l'huile résiduaire, complètement soluble dans les alcalis, est uniquement constituée par des dérivés phénoliques sulfonés.

Si l'on inverse l'ordre des opérations en introduisant petit à petit le phénylsulfate dans la chlorhydrine, maintenue aux environs de + 10°, on obtient après chauffage au bain-marie, un liquide qui est encore exempt de chlorosulfate.

Acide phénylsulfurique et chlorure de thionyle.

20 g. d'anhydrosulfate de pyridinium sont introduits dans 13 g. de phénol fondu, on porte quelques minutes à 50°, puis on laisse revenir à 15° et on fait couler petit à petit dans 40 g. de chlorure de thionyle refroidi; il y a immédiatement mise en liberté d'anhydride sulfureux et d'acide chlorhydrique et formation d'une masse visqueuse complètement soluble dans les solutions de soude caustique diluée et par suite exempte de l'ester cherché. On arrive à séparer dans la solution alcaline, du sulfure de p.p'-

dioxyphényle $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{OH}$ (64) P. F. = 151° , résultant de l'action du chlorure de thionyle sur le phénol libéré.

B) I) Action de l'anhydride sulfureux et du chlore sur les phénates et phénols

Phénylsulfite de sodium.

On fait passer un lent courant d'anhydride sulfureux soigneusement desséché, dans la fine suspension de phénate résultant de l'action de 40 g. de sodium sur 200 g. de phénol en milieu benzénique anhydre. L'anhydride sulfureux est complètement absorbé; après quelques minutes, on observe une élévation de température; on refroidit alors à l'eau glacée de manière à ne pas dépasser 20° . Dès que l'anhydride sulfureux n'est plus fixé, on arrête l'opération et on entraîne l'anhydride sulfureux dissout, par de l'azote.

Le produit en suspension, filtré et lavé au benzène, se présente sous la forme d'une poudre parfaitement blanche qui se conserve à l'abri de l'air sans libérer d'anhydride sulfureux. Elle se décompose par contre immédiatement au contact d'eau. L'analyse correspond bien au phénylsulfite de sodium $\text{C}_6\text{H}_5\text{OSO}_2\text{Na}$:

Analyse:

Subs. pesée, 0,324 g — BaSO_4 , 0,418 g., soit 17,71 % S

Subs. pesée, 0,292 g — Na_2SO_4 , 0,117 g., soit 12,95 % Na
calculé pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{OSO}_2\text{Na}$: 17,8 % S et 12,77 % Na.

Hydrolyse: dissolution d'une quantité pesée dans l'eau distillée à 20° et titration à la soude caustique n/10 en

présence de phénolphtaléine et de nitrate de baryum (65) ajouté en fin d'opération.

Subs. pesée, 1,328 g. — NaOH n/10 consommée = 14,4 cm³

NaOH n/10 calculée = 14,75 cm³

Phénylsulfite de sodium et chlore.

La suspension de phénylsulfite de sodium, préparée précédemment et débarrassée de l'excès d'anhydride sulfureux, est traitée, en agitant énergiquement, par un lent courant de chlore desséché. La masse s'épaissit rapidement au point de rendre l'agitation imparfaite puis elle se fluidifie à nouveau, en même temps que la matière en suspension, opaque au début, devient translucide et prend le caractère gélatineux caractéristique du chlorure de sodium formé en milieu organique. Petit à petit, il apparaît une légère coloration rose, une partie de l'anhydride sulfureux est déplacée et s'échappe. La température est maintenue continuellement aux environs de + 5°.

On interrompt le passage de chlore au moment où apparaissent les premières fumées d'acide chlorhydrique; on fait barbotter un courant d'azote pendant une heure puis on filtre. Le résidu est constitué par du chlorure de sodium souillé par des traces de sulfite. Le filtrat benzénique, lavé à l'eau glacée, puis à l'alcali dilué, est distillé sous vide; il renferme 85 g. de chlorosulfate de phényle. La solution alcaline contient uniquement des chlorophénols.

Phénylsulfite de sodium et chlorure de sulfuryle.

En remplaçant dans la chloruration précédente, le chlore par du chlorure de sulfuryle en excès, on ne constate aucune élévation de température. Même après 24 heures de contact à + 5°, la suspension de phénylsulfite de sodium

conserve son opacité primitive. Si on sépare alors le produit solide, on constate que le filtrat contient cependant de petites quantités de chlorosulfate.

Les rendements sont considérablement augmentés et atteignent ceux de la chloruration par le chlore en effectuant l'opération à 35° et en introduisant le chlorure de sulfuryle progressivement dans la suspension de phénylsulfite bien agitée.

Phénol et anhydride sulfureux.

On fait passer un courant d'anhydride sulfureux desséché dans du phénol anhydre à 45°; après saturation, on distille le liquide obtenu, dans un courant d'anhydride sulfureux, en faisant varier la vitesse de distillation. Les produits isolés, cristallisés, sentant l'anhydride sulfureux, sont rapidement analysés. Les teneurs en anhydride sulfureux, des différentes prises d'essai examinées, sont les suivantes :

Subs. pesée :

1,233 g — SO ₂ ,	0,165 g.,	soit 1 mol. SO ₂	pour 4,4 mol. phénol
0,918 g — SO ₂ ,	0,1395 g.,	soit 1 mol. SO ₂	pour 3,8 » »
1,016 g — SO ₂ ,	0,115 g.,	soit 1 mol. SO ₂	pour 5,3 » »
0,837 g — SO ₂ ,	0,078 g.,	soit 1 mol. SO ₂	pour 6,6 » »
1,124 g — SO ₂ ,	0,086 g.,	soit 1 mol. SO ₂	pour 8,2 » »

Si on introduit de l'azote dans une solution benzénique renfermant un produit de réaction entre phénol et anhydride sulfureux, on constate, en opérant même à + 5°, que l'anhydride sulfureux est entraîné petit à petit.

Subs. pesée: 1,244 g — SO₂, 0,133 g, soit 1 mol. SO₂ pour 5,7 mol. phénol.

Après une heure d'entraînement à l'azote :

Subs. pesée: 0,836 g — SO₂, 0,042 g, soit 1 mol. SO₂ pour 12,8 mol. phénol.

Après 2 heures d'entraînement à l'azote :

Subs. pesée: 1,265 g — SO_2 , 0,0515 g, soit 1 mol. SO_2 pour 16,7 mol. phénol.

Phénol, anhydride sulfureux et chlore.

On fait passer de l'anhydride sulfureux jusqu'à saturation dans une solution benzénique de phénol, à + 5°, puis on y fait arriver un lent courant de chlore sec; l'anhydride sulfureux est entraîné. On constate que la solution benzénique, débarrassée d'acide et de produits phénoliques par les procédés ordinaires, ne contient pas de chlorosulfate de phényle.

Le résultat reste le même en effectuant la chloruration en milieu benzénique à + 15° et en milieu de tétrachlorure de carbone à — 15°.

II) Action du brome sur le phénylsulfite de sodium

Bromosulfate de phényle

On introduit petit à petit 32 g. de brome (2/10 mol-g.) dans une suspension benzénique de 40 g. de phénylsulfite de sodium, fraîchement préparée et débarrassée de phénol par lavage préalable au benzène. Le mélange en réaction est fortement agité et maintenu aux environs de + 10°. Bien qu'on ait employé un léger excès de phénylsulfite la coloration du brome persiste; on arrête l'opération au moment où apparaissent les premières fumées blanches d'acide bromhydrique. Le produit insoluble est resté opaque. On filtre, le résidu contient du phénylsulfite non transformé à côté de bromure de sodium. Le filtrat est lavé avec précaution à l'eau glacée, puis avec des solutions d'alcali caustique, diluées et refroidies; on dessèche et distille sous vide. Il passe à 86-88° sous 13 mm., un liquide jaune

d'odeur agréable, contenant du soufre et du brome et qui est décomposé par l'acide sulfurique concentré avec mise en liberté d'acide bromhydrique et d'anhydride sulfureux. Ce liquide se colore très rapidement à l'air ; après quelques heures il est complètement noir.

Analyse :

Subs. 0,338 g. — BaSO_4 , 0,305 g, soit 12,4 % S

0,379 g. — AgBr , 0,300 g, soit 37,8 % Br.

calculé pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{OSO}_2\text{Br}$: 13,50 % S et 33,72 % Br

Etant donnée l'instabilité du produit analysé, on peut admettre que ces résultats correspondent au bromosulfate de phényle $\text{C}_6\text{H}_5\text{OSO}_2\text{Br}$, hypothèse qui est d'ailleurs confirmée par la réactivité du produit.

Les rendements en bromosulfate sont très faibles, ils n'ont pu être augmentés, ni en changeant les conditions de température, ni en inversant l'ordre des opérations, c'est-à-dire, en introduisant la suspension de phénylsulfite dans une solution benzénique de brome.

Une partie du bromosulfite est détruite par le lavage à l'alcali dilué de la solution benzénique au sein duquel il s'est formé, mais ce traitement est indispensable pour la séparation des bromophénols qui apparaissent concurremment en fortes proportions. En effectuant la distillation sous vide, sans avoir préalablement séparé les bromophénols, il se produit en chauffant des réactions complexes au cours desquelles le bromosulfate présent, disparaît totalement.

III) Méthylsulfite de sodium (66) et chlore

Chlorosulfate de méthyle

On fait passer de l'anhydride sulfureux parfaitement desséché dans une solution méthylique anhydre de méthylate de sodium maintenue aux environs de $+ 5^{\circ}$. Il apparaît rapidement un précipité volumineux de paillettes blanches. Lorsque l'anhydride sulfureux n'est plus absorbé, on essore rapidement, lave le résidu à l'éther pour entraîner la majeure partie de l'alcool, puis on pulvérise finement les cristaux sous l'éther. Le méthylsulfite de sodium filtré, est conservé un certain temps sur de la potasse caustique, dans un dessiccateur à vide.

Analyse:

Subs. 0,248 g — BaSO_4 0,478 g, soit 26,48 % S
0,337 g, — Na_2SO_4 , 0,2015 g, soit 19,37 % Na
calculé pour $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Na}$: 27,12 % S et 19,49 % Na

Ce composé se maintient indéfiniment à l'abri de l'humidité sans perdre d'anhydride sulfureux.

Nous avons soumis le méthylsulfite de sodium à l'action du chlore dans les conditions suivantes:

24 g. de méthylsulfite de sodium sont mis en suspension dans 100 cm³ de tétrachlorure de carbone refroidi à $- 15^{\circ}$ et bien agité. On y introduit un lent courant de chlore sec, en évitant toute élévation de température et on laisse passer le chlore jusqu'au moment où il n'est plus retenu par le méthylsulfite. On élimine alors l'anhydride sulfureux et l'excès de chlore par entraînement à l'azote, on filtre et on soumet à une distillation sous vide. On isole ainsi 14 g. d'un liquide extrêmement piquant, lacrymogène, passant à $38-40^{\circ}$ sous 13 mm. ; c'est le chlorosulfate de méthyle $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$, obtenu en premier lieu par BEHREND dans

l'action du chlorure de sulfuryle (67) sur l'alcool méthylique.

Analyse:

Subs. 0,221 g. — BaSO_4 , 0,390 g., soit 24,21 % S

0,221 g. — AgCl , 0,2395 g., soit 26,81 % Cl

Calculé pour $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$: 24,52 % S et 27,2 % Cl

C) Action du chlorure de sulfuryle sur les sulfites d'aryle

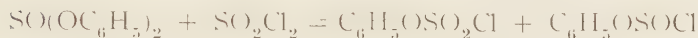
Sulfite de phényle.

On introduit en 1 h., 60 g. de chlorure de thionyle, fraîchement distillé et exempt de produits d'hydrolyse, dans une bouillie de 125 g. de phénate de sodium dans le benzène desséché, soit 1 mol. de chlorure de thionyle pour un peu plus de 2 mol. de phénate. Le mélange en réaction est énergiquement agité et maintenu à une température voisine de + 10°. La suspension devient de plus en plus fluide, en même temps que la matière solide, primitivement blanche et opaque, apparaît translucide. Lorsque la totalité du chlorure de thionyle est entrée en réaction, on continue à agiter pendant 2 heures. On reprend ensuite le tout à l'eau glacée, puis à la soude caustique très diluée et refroidie. La solution benzénique, lavée finalement à l'eau, est séchée, puis distillée sous pression réduite. Il passe à 173-175° sous 13 mm., 92 g. d'un liquide huileux, légèrement teinté de jaune et qui n'est autre que le sulfite de phényle cherché.

Sulfite de phényle et chlorure de sulfuryle.

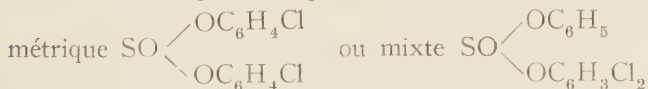
1) 24 g. de sulfite de phényle en solution dans 25 cm³ de benzène desséché, sont additionnés d'une quantité équi-

moléculaire, soit 12 g. de chlorure de sulfuryle. On laisse reposer pendant 24 heures à température ordinaire à l'abri de l'humidité, puis on lave à l'eau glacée et avec des solutions alcalines diluées, refroidies. Le liquide résiduaire, desséché et distillé, renferme 14 g. de sulfite de phényle non transformé, mais ne contient pas de chlorosulfate de phényle, qui aurait pu prendre naissance au cours d'une réaction de la forme :



2) Au cours d'autres essais nous avons opéré dans les conditions suivantes :

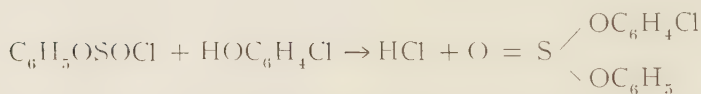
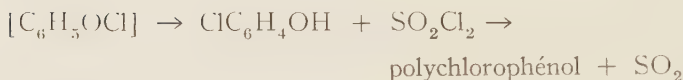
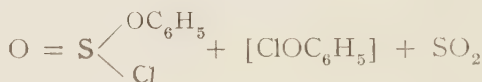
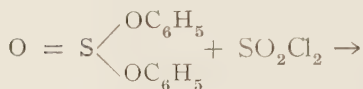
24 g. de sulfite de phényle, en solution dans 25 cm³ de benzène sont additionnés de 18 g. de chlorure de sulfuryle, soit un fort excès par rapport à la quantité équimoléculaire. On constate après quelques heures de contact à température ordinaire que le liquide dégage de l'anhydride sulfureux. Après 48 heures, on soumet à la distillation sous vide; il s'échappe tout d'abord de l'anhydride sulfureux et du chlorure de sulfuryle qui passe avec le benzène. On isole ensuite une fraction importante distillant à 95-96° sous 13 mm. En continuant la séparation, à partir de 105° et jusqu'à 125°, on obtient un mélange de phénols chlorés; à partir de 175°, il passe du sulfite de phényle souillé par des produits chlorés; la distillation continue, ininterrompue, jusqu'à 196° et fournit dans les queues un liquide huileux, jaune, présentant encore les propriétés des sulfites d'aryle mais avec un pourcentage de chlore assez voisin de celui qui correspondrait à un sulfite dichloré symétrique



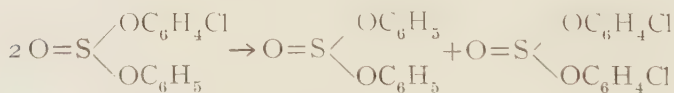
La fraction principale est un liquide mobile, incolore, fumant à l'air, scindé par l'eau avec formation de phénol

et d'acides sulfureux et chlorhydrique. Il s'agit du chlorosulfite de phényle C_6H_5OSOCl , composé que nous avons obtenu pour la première fois lors de l'étude de l'action du chlorure de thionyle sur le phénate de sodium (39).

La formation de phénols chlorés et de sulfite de phényle monochloré s'interprète par les équations suivantes :



Quant à la présence de sulfite dichloré dans les produits de queue de distillation, elle s'explique, soit par une condensation entre dichlorophénol et chlorosulfite, soit par une transposition, conforme à celles observées par CARRÉ et LIEBERMANN (68), de sulfite de monochlorophényle sous l'action de la chaleur, lors de la distillation :



La même étude, effectuée sur le sulfite de p-crésyle, dans les mêmes conditions, a donné également comme produit principal le chlorosulfite de p-crésyle, sans chlorosulfate correspondant.



CHAPITRE II

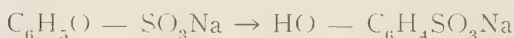
Réactivité des chlorosulfates d'aryle

Nous examinerons spécialement dans ce chapitre la saponification des chlorosulfates d'aryle et leur attitude vis-à-vis de l'ammoniac, des amines et de certains sels ; nous étudierons ultérieurement l'action des alcools et des phénols.

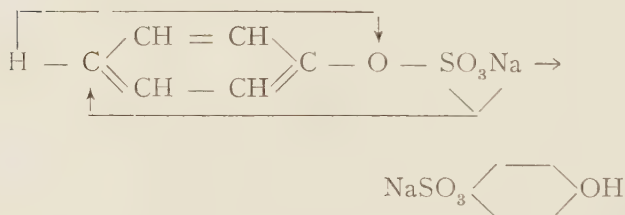
Le chlorosulfate de phényle, préparé à partir de phénate de sodium et chlorure de sulfuryle ou encore de phénylsulfite de sodium et chlore, et purifié par distillation sous vide, se conserve indéfiniment en flacon de verre ordinaire, fermé, sans altération apparente ; il en est de même pour les chlorosulfates dérivant des nitrophénols. Ceux des crésols sont moins stables ; après quelques semaines de conservation, ils renferment de petites quantités d'acide chlorhydrique. L'instabilité est encore plus marquée pour les monochlorosulfates des diphénols qui ne supportent pas la distillation, même sous le vide de la trompe à mercure ; celui de l'hydroquinone perd de l'anhydride sulfureux et celui de la pyrocatéchine du gaz chlorhydrique. Toutefois, comme on pouvait le prévoir, lorsqu'une des fonctions phénoliques est éthérifiée, le chlorosulfate correspondant se comporte comme celui du phénol, c'est le cas, par exemple, pour le chlorosulfate de gaïacyle.

Les chlorosulfates d'aryle ne subissent pas les phénomènes d'isomérisation auxquels les acides phénylsulfuriques et leurs sels se prêtent facilement. Les acides libres ont en

effet une telle tendance à se transformer en acides phénolsulfoniques, qu'il est impossible de les isoler de leurs solutions aqueuses ou alcooliques et que leur durée d'existence est très courte (69); quant à leurs sels alcalins, il suffit de les chauffer en milieu anhydre entre 100 et 160° pour provoquer la transposition:



Cette isomérisation peut être attribuée à la migration, respectivement des groupes $-\text{SO}_3\text{H}$ et $-\text{SO}_3\text{Na}$, de l'atome d'oxygène auquel ils sont fixés, à l'un des atomes de carbone du noyau benzénique où ils se substituent à un atome d'hydrogène:

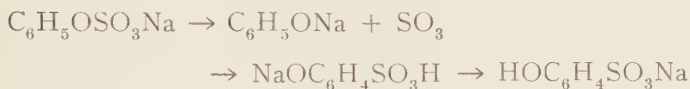
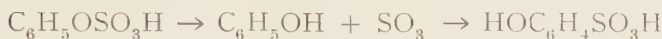


Toutefois, cette hypothèse ne permet pas d'expliquer la différence de comportement des chlorosulfates d'aryle, réfractaires à l'isomérisation en chlorures d'acides phénolsulfoniques,



On interprète par contre sans difficulté l'attitude, aussi bien des acides phénylsulfuriques et de leurs sels, que de leurs chlorures d'acides, en admettant que les composés

ArOSO₃H et ArOSO₃Me sont susceptibles de se scinder, respectivement en phénols ou phénates, et anhydride sulfurique, qui provoque ultérieurement une sulfonation dans le noyau benzénique :

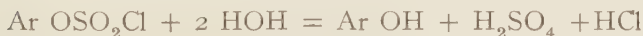


Cette scission s'effectuant dans le cas des phénates, à température assez élevée, l'anhydride sulfurique formé donne naissance exclusivement à un acide p-phénolsulfonique (70). La fonction acide de ce composé étant libre, est salifiée aux dépens du dérivé sodé de la fonction phénolique :



Dans les cas des chlorosulfates d'aryle, une transformation analogue est impossible puisqu'une destruction du groupe — OSO₂Cl correspondrait schématiquement à une mise en liberté d'anhydride sulfureux, composé sans action sur les noyaux benzéniques, même à des températures voisines de 200° ; il en résulte que des phénomènes apparents d'isomérisation, obtenus uniquement par variation de température, ne sont pas possibles avec les chlorosulfates d'aryle.

Au contact de l'eau, les chlorosulfates d'aryle subissent tous une hydrolyse plus ou moins rapide en phénols, acides sulfurique et chlorhydrique. La destruction complète est en général lente, par suite de leur non-miscibilité avec l'eau :



L'hydrolyse porte vraisemblablement en premier lieu sur la fonction chlorure d'acide, et donne naissance aux acides phénylsulfuriques instables, scindés à leur tour en phénols et acide sulfurique :



Lorsque l'hydrolyse des chlorosulfates s'effectue en milieu alcalin, elle s'arrête aux sels des acides arylsulfuriques $\text{Ar OSO}_3\text{Me}$; la transformation est quantitative et les phénylsulfates peuvent être isolés par simple concentration du liquide de scission :

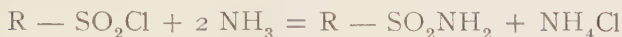


Les solutions aqueuses ammoniacales occupent toutefois une place spéciale, car elles ne permettent d'aboutir ni aux arylsulfates d'ammonium $\text{ArOSO}_3\text{NH}_4$ (71), ni aux sulfamides de la forme $\text{ArOSO}_2\text{NH}_2$. Lorsqu'on met les chlorosulfates d'aryle en contact avec de l'ammoniaque à 25 % en grand excès, on observe en effet, après un certain temps, une réaction vive et on constate qu'il s'est formé des phénols en quantité sensiblement correspondante à celle des chlorosulfates mis en œuvre.

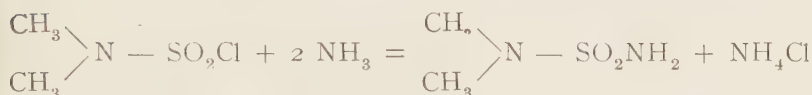
L'explication de ce processus a été trouvée, à la suite d'une étude plus générale de l'action de l'ammoniac et des amines sur les chlorures des acides arylsulfuriques.

Les travaux relatifs à la réactivité vis-à-vis de l'ammoniac et des amines de composés chlorosulfonylés tant aliphatiques qu'aromatiques, montrent qu'il y a des différences notables suivant que le groupe chlorosulfonyle $-\text{SO}_2\text{Cl}$ est relié à un atome de carbone, d'azote ou d'oxy-

gène. Lorsque ce groupe $-\text{SO}_2\text{Cl}$ est fixé à un atome de carbone, il y a, en général (72), simplement remplacement de l'atome de chlore par le groupe amine avec formation de sulfamides (73):



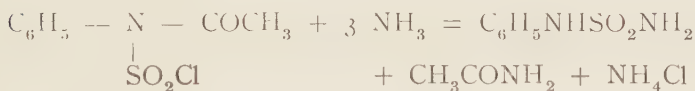
BEHREND (74) a montré que les amines secondaires aliphatiques chlorosulfonylées se comportent de la même manière:



Les dérivés chlorosulfonylés des amines primaires et secondaires aromatiques ne sont pas connus, par contre nous avons pu préparer au cours d'un travail qui a fait l'objet d'une publication antérieure (16), ceux des acidylamines $\text{Ar} - \text{N} - \text{acidyle}$.



Leur réactivité (75) est semblable à celle des dérivés chlorosulfonylés des amines secondaires aliphatiques, c'est-à-dire qu'il y a remplacement de l'atome de chlore par le groupe amine; la réaction peut se compliquer toutefois d'une désacylation:



Lorsque le groupe chlorosulfonyle est fixé à un atome d'oxygène, sa réactivité est toute autre que celle qu'il manifeste dans les composés examinés précédemment: les chlorosulfates d'alcoyle, par exemple, donnent lieu à des réactions d'alcoylation et de sulfonation (76) sans conduire

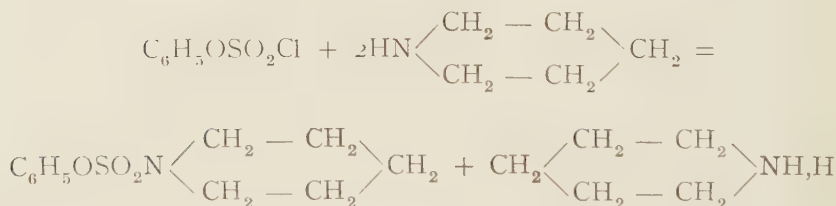
aux esters sulfamiques Alc. OSO_2NR_2 ; c'est ainsi par exemple que, suivant DELÉPINE et DEMARS (77), la diméthylamine est transformée par le chlorosulfate d'éthyle en

anhydride triméthylaminosulfonique $(\text{CH}_3)_3\text{N} \begin{array}{c} \text{SO}_2 \text{ (a).} \\ \diagup \quad | \\ \diagdown \quad \text{O} \end{array}$

Quant aux chlorosulfates d'aryle, nous avons constaté (78), dans leur réaction avec les amines primaires aliphatiques et les amines secondaires aliphatiques et hétérocycliques, que le groupe chlorosulfonyle quitte les molécules dont il faisait partie en donnant naissance à des aminosulfonamides. Avec l'ammoniac, la réaction est plus complexe et conduit à des mélanges renfermant le sel d'ammonium de la trisulfimide ou des composés à chaîne longue de la forme $\text{NH}_2\text{SO}_2(\text{NHSO}_2)_n\text{NH}_2$. Enfin, dans le cas des amines aromatiques, on n'observe que des réactions d'addition et d'oxydation.

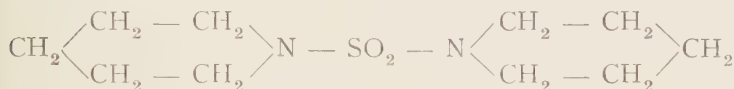
Nos premiers essais ont porté sur la pipéridine et le chlorosulfate de phényle :

En additionnant à température ordinaire, du chlorosulfate de phényle à une solution benzénique de pipéridine en vue d'essayer de préparer l'ester phénylique de l'acide pipéridine-sulfamique $\text{C}_6\text{H}_5\text{OSO}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}$:

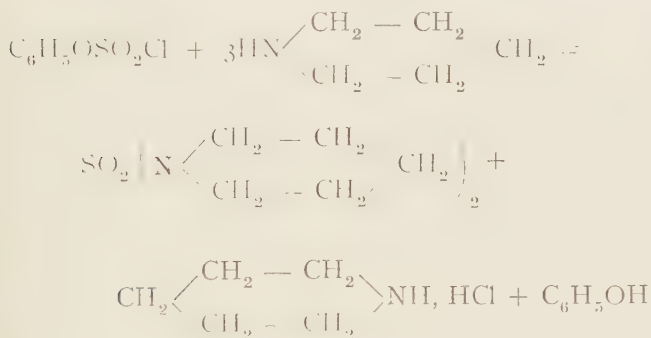


(a) Toutefois, il n'est pas exclu que l'ester sulfamique se forme intermédiairement puisque TRAUBE (11) a montré que cet ester peut s'isomériser précisément en anhydride triméthylaminosulfonique.

on constate qu'il se forme au cours d'une réaction très vive, à côté de chlorhydrate de pipéridine et de phénol, un produit que nous avons pu identifier avec la sulfopipéridide



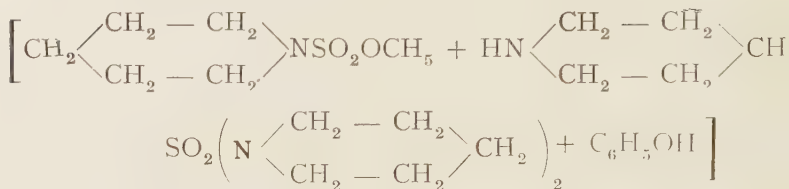
déjà obtenue par TÖHL et FRAMM (79) dans l'action du chlorure de sulfuryle sur une solution étherée de pipéridine à basse température. Par suite, nous pouvons représenter l'action du chlorosulfate de phényle sur la pipéridine par le schéma global :



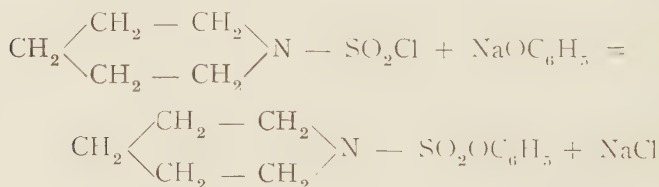
qui rend compte de la formation de sulfopipéridide et de phénol et qui cadre également avec le fait qu'en engageant 3 molécules de pipéridine sur une molécule de chlorosulfate, sans refroidir, la transformation de ce dernier en sulfopipéridide et phénol est quantitative, aussi bien en introduisant la pipéridine dans le chlorosulfate qu'inversement.

Toutefois ce schéma n'exclut pas la formation intermédiaire d'ester sulfamique qui pourrait être décomposé ul-

térieurement, au fur et à mesure de sa formation, par la pipéridine en excès :



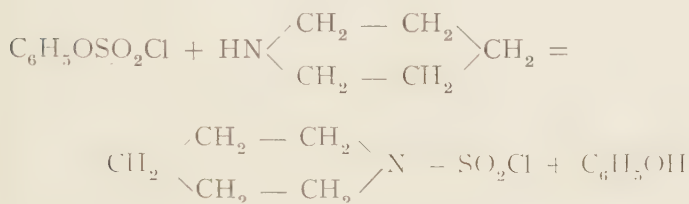
C'est pour tenir compte de cette éventualité que nous avons préparé cet ester, encore inconnu, afin d'examiner ses propriétés. Le mode de synthèse choisi étant la condensation du phénate de sodium avec l'*N*-chlorosulfonylpipéridine, également inconnue, nous avons dû reprendre tout d'abord l'étude de l'action du chlorure de sulfuryle sur la pipéridine. Nous avons remarqué que le dérivé chlorosulfonylé cherché se forme quantitativement lors du contact, à basse température, de pipéridine avec une quantité semi-moléculaire de chlorure de sulfuryle, dilué dans le toluène. Ce dérivé se transforme sans difficulté par la méthode indiquée, en ester phénylique de l'acide pipéridine sulfamique :



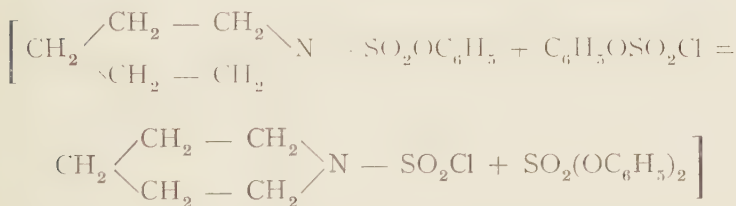
Or, cet ester supporte un chauffage même à ébullition pendant plusieurs heures dans la pipéridine, sans subir aucune altération ; ceci permet de rejeter l'hypothèse de sa formation intermédiaire par action de chlorosulfate de phényle et de pipéridine dans les conditions précitées.

Dans une autre série d'essais, nous avons repris la réaction entre chlorosulfate et pipéridine en opérant à basse

température et en introduisant la pipéridine dans une quantité équimoléculaire de chlorosulfate de phényle; nous avons constaté qu'il se forme principalement alors du phénol et de l'N-chlorosulfonylpipéridine, à côté de petites quantités de sulfopipéridide. Il apparaît donc que, dans ces conditions, c'est le groupe chlorosulfonyl et non l'atome de chlore qui est échangé et que le chlorosulfate se comporte comme agent chlorosulfonylant :



Comme, dans ce cas encore, on pourrait admettre que l'N-chlorosulfonylpipéridine résulte d'une coupure par le chlorosulfate, de l'ester sulfamique formé dans une première phase, au cours d'une réaction qui donnerait également naissance à du sulfate neutre de phényle,

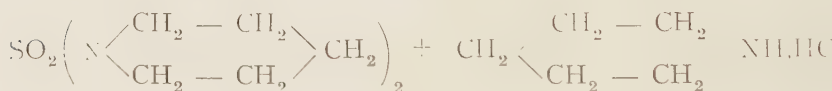
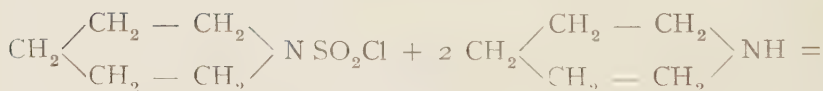
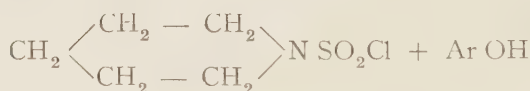
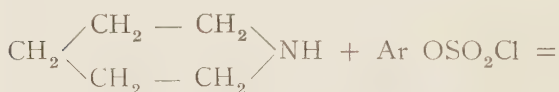


nous avons examiné directement l'attitude réactionnelle de l'ester vis-à-vis du chlorosulfate mais nous n'avons pu détecter ni l'un ni l'autre des termes de scission envisagés.

Par suite, nous pouvons admettre que, lorsque la pipéridine agit sur le chlorosulfate de phényle en excès, il y a tout d'abord formation d'N-chlorosulfonylpipéridine ;

c'est d'ailleurs le mécanisme qui joue vraisemblablement dans tous les cas où pipéridine et chlorosulfate sont en contact; mais, lorsqu'on introduit par exemple le chlorosulfate dans la pipéridine, l'*N*-chlorosulfonylpipéridine, formée en premier lieu, réagit avec la pipéridine présente en grand excès, de telle sorte qu'on trouve, au cours comme en fin d'opération, uniquement de la sulfopipéridide.

En remplaçant dans ces expériences, le chlorosulfate de phényle par ceux d'*o*-chlorophényle, de *p*-nitrophényle, d'*o*-, *m*- et *p*- crésyle, nous avons abouti aux mêmes résultats. On peut donc, en résumé, représenter la réaction des chlorosulfates d'aryle sur la pipéridine par les schémas suivants :



Cette étude a été étendue à des amines aliphatiques telles que la diéthylamine, la monométhylamine et, par ailleurs, à la benzylamine; dans tous les cas, le processus de réaction paraît être celui que nous avons dégagé pour la pipéridine. Toutefois, ni avec la monométhylamine, ni avec la benzylamine, nous n'avons isolé les dérivés *N*-chlorosulfonylés intermédiaires, peu stables par suite de la

présence d'un atome d'hydrogène sur l'atome d'azote auquel est relié le groupe chlorosulfonyle.

Par analogie, avec l'action des amines sur les chlorosulfates d'aryle, on pourrait s'attendre à ce que l'ammoniac conduise, dans les mêmes conditions, à l'aminosulfonamide la plus simple ou sulfamide $\text{NH}_2 - \text{SO}_2 - \text{NH}_2$. Or, nos essais montrent que ce n'est pas le cas. Lorsqu'on fait passer un courant d'ammoniac desséché dans une solution benzénique de chlorosulfate de phényle, à température ordinaire, il apparaît un précipité mais le chlorosulfate ne disparaît qu'extrêmement lentement. Le filtrat benzénique contient du phénol; quant au précipité insoluble, il ne renferme pas trace d'aminosulfonamide. Par contre, lorsque le précipité a été préalablement soumis à une hydrolyse en milieu légèrement chlorhydrique, il se transforme en un composé qui, après dessiccation, abandonne de petites quantités d'aminosulfonamide à l'acétate d'éthyle (80).

En nous reportant aux considérations développées plus haut sur les réactions entre amines et chlorosulfates d'aryle d'une part, et à un travail antérieur sur l'aminosulfonamide (81) d'autre part, nous interprétons le mécanisme de l'action de l'ammoniac sur les chlorosulfates d'aryle en admettant qu'il se forme intermédiairement, à côté de phénol, le chlorure de l'acide aminosulfonique $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$:

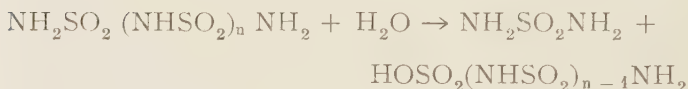
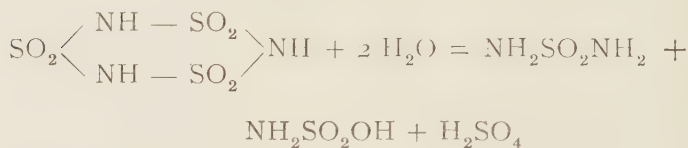


Ce corps, instable, qui n'a jamais pu être obtenu que sous forme de complexe $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{Cl} \cdot \text{PCl}_3$ (82), se décomposerait instantanément, soit en donnant de la trisulfimide :



soit en formant, en présence d'un excès d'ammoniac, des composés à chaîne longue du type $\text{NH}_2\text{SO}_2(\text{NH}\text{SO}_2)_n\text{NH}_2$.

hydrolysés comme la trisulfimide en donnant naissance, entre autres, à de l'aminosulfonamide :



L'attitude des chlorosulfates vis-à-vis de l'ammoniac desséché, nous permet de comprendre également leur comportement vis-à-vis des solutions aqueuses ammoniacales. Il y a dans ce cas, partage de l'ammoniac entre l'eau et le chlorosulfate, par suite, ce dernier est immédiatement en contact intime avec une quantité importante d'ammoniac, d'où une réaction vive donnant vraisemblablement dans une première phase, le chlorure de l'acide aminosulfonique instable. A cette réaction viennent se superposer des phénomènes d'hydrolyse dont la vitesse est certainement bien inférieure à celle de la réaction principale puisqu'on ne retrouve que des traces des produits correspondants.

Afin de compléter cette étude, nous avons examiné l'attitude des chlorosulfates d'aryle vis-à-vis des amines aromatiques et de la pyridine. Comme nous l'indiquions précédemment, ils sont pour ainsi dire sans action sur l'aniline et la monométhylaniline, à température ordinaire. A température élevée, ils provoquent des phénomènes d'oxydation, sans formation d'aminosulfonamides; c'est ainsi que l'o-phénylène-diamine est transformée, en milieu benzénique à ébullition, en diaminophénazine. Dans les mêmes conditions, la diméthylaniline est oxydée également; par contre, à température ordinaire, elle donne avec les chloro-

sulfates des produits d'addition instables provenant de l'union d'une molécule de chlorosulfate à une molécule de diméthylaniline.

On doit attribuer vraisemblablement à la trop faible basicité, le fait que les amines primaires et secondaires aromatiques ne réagissent pas comme les amines aliphatiques avec les chlorosulfates d'aryle. L'influence de cette basicité dans des réactions analogues a été mise en évidence par HINSBERG (83) dans l'étude de l'action des sulfochlorures $\text{Ar SO}_2\text{Cl}$ sur les amines et, plus récemment, par WOHL et KOCH (15), au cours de leur travail sur la préparation des aminosulfonamides, par action directe de chlorure de sulfuryle sur les amines aromatiques.

Quant à la pyridine, elle forme avec les chlorosulfates d'aryle, des composés d'addition analogues à ceux que donne à température ordinaire la diméthylaniline; il s'agit en effet de corps résultant de l'union d'une molécule de chlorosulfate à une molécule de pyridine, très sensibles à l'humidité et qu'on peut obtenir sous forme de cristaux sans consistance. Ces corps résistent parfaitement à un chauffage à reflux en milieu de toluène; nous indiquerons ultérieurement le parti que nous avons pu tirer de la stabilité de ces produits d'addition.

En étudiant la réactivité des chlorosulfates d'aryle nous avons envisagé également la possibilité de les utiliser comme termes de passage dans la préparation des fluorosulfates $\text{Ar OSO}_2\text{F}$. Des recherches récentes de DAVIES et DICK (84) ont montré, en effet, qu'on peut obtenir les fluorures des acides sulfoniques aromatiques et aliphatiques par action de solutions aqueuses de fluorures métalliques sur les chlorures des acides sulfoniques. Cette méthode, appliquée au chlorosulfate de phényle, nous a permis de préparer le fluorosulfate correspondant $\text{C}_6\text{H}_5\text{OSO}_2\text{F}$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Action de la chaleur sur le chlorosulfate de phényle

1) Une solution de 15 g. de chlorosulfate de phényle dans 30 cm³ d'anhydride acétique, est maintenue à ébullition pendant 24 heures. On observe un léger brunissement. Une partie aliquote de ce liquide est dissoute dans le benzène et agitée avec une solution de soude caustique diluée et refroidie; l'extrait alcalin ainsi obtenu ne renferme pas de composés phénoliques. Une autre partie du liquide est soumise à une distillation fractionnée sous vide, on retrouve une quantité de chlorosulfate correspondant à la presque totalité du produit engagé. Il y a donc absence de produit d'isomérisation de la forme $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{OSO}_2\text{Cl}$.

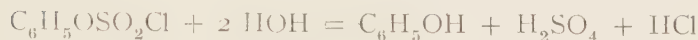
2) On chauffe 15 g. de chlorosulfate de phényle en tube scellé pendant 4 heures à 280°; à l'ouverture du tube il y a départ d'anhydride sulfureux et de gaz chlorhydrique. La matière goudronneuse et noire contenue dans le tube possède une odeur phénolique prononcée mais ne se prête pas à la séparation de composé phénolique défini.

Saponification des chlorosulfates d'aryle

1) PAR L'EAU:

a) *Chlorosulfate de phényle*: 4 échantillons de 2 g. de chlorosulfate de phényle sont mis chacun en contact avec 25 cm³ d'eau distillée. On porte à ébullition à reflux, respectivement pendant 15, 30, 45 et 60 minutes. Chaque liquide est extrait au benzène pour éliminer le chlorosulfate non transformé et les solutions aqueuses sont soumises à

une détermination gravimétrique de l'acide sulfurique formé par hydrolyse :



Après 15 m. d'ébullition :	BaSO ₄ ,	0,175 g.,	soit	0,2 %	d'hydrolyse
— 30 m.	—	0,407 g.,	—	16,8 %	—
— 45 m.	—	0,621 g.,	—	25,6 %	—
— 60 m.	—	0,895 g.,	—	36,9 %	—

Les mêmes essais ont donné les résultats suivants dans le cas des chlorosulfates de p-crésyle, d'o-chlorophényle et de p-nitrophényle :

b) *Chlorosulfate de p-crésyle.*

Après 15 m. d'ébullition :	BaSO ₄ ,	0,2125 g.,	soit	9,4 %	d'hydrolyse
— 30 m.	—	0,389 g.,	—	17,2 %	—
— 45 m.	—	0,366 g.,	—	29,35 %	—
— 60 m.	—	1,025 g.,	—	45,8 %	—

c) *Chlorosulfate d'o-chlorophényle.*

Après 15 m. d'ébullition :	BaSO ₄ ,	0,183 g.,	soit	8,9 %	d'hydrolyse
— 30 m.	—	0,350 g.,	—	17 %	—
— 45 m.	—	0,537 g.,	—	26,1 %	—
— 60 m.	—	0,861 g.,	—	41,35 %	—

d) *Chlorosulfate de p-nitrophényle.*

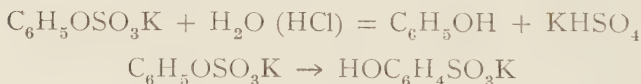
Après 15 m. d'ébullition :	BaSO ₄ ,	0,037 g.,	soit	1,9 %	d'hydrolyse
— 30 m.	—	0,0825 g.,	—	4,2 %	—
— 45 m.	—	0,141 g.,	—	7,15 %	—
— 60 m.	—	0,203 g.,	—	10,3 %	—

Ces résultats montrent que la vitesse d'hydrolyse des chlorosulfates croît avec la concentration en acide. Par ailleurs, la présence d'un groupe nitro dans le noyau ary-

le, augmente considérablement la stabilité du groupe $-\text{OSO}_2\text{Cl}$.

2) PAR LES ALCALIS CAUSTIQUES.

On introduit 15 g. de chlorosulfate de phényle dans 45 g. d'une solution de potasse caustique à 20 %, on chauffe à ébullition à reflux. Après 1 heure de chauffage, la totalité du chlorosulfate ayant disparu, la solution obtenue est concentrée sous vide de manière à réduire son volume à 20 cm³. Il reste un liquide qui, par refroidissement, se prend en une pâte qu'on essore, lave à l'eau glacée et sèche sous vide en présence de pentoxyde de phosphore. Le produit isolé (13 g.) se présente sous la forme de paillettes brillantes inodores, peu solubles dans l'alcool à température ordinaire, mais très solubles dans l'alcool bouillant. C'est le phénylsulfate de potassium $\text{C}_6\text{H}_5\text{OSO}_3\text{K}$. En effet, sa solution aqueuse, chauffée avec de l'acide chlorhydrique, dégage une odeur de phénol, et renferme des ions sulfates; en milieu neutre, elle ne donne pas de coloration avec le chlorure ferrique, par contre si on reprend à l'eau une petite quantité du produit préalablement chauffé jusqu'à fusion, l'addition de chlorure ferrique fait apparaître une teinte rouge caractéristique pour le phénol et ses produits de substitution:



L'analyse a été effectuée sur du phénylsulfate, recristallisé de l'eau.

Analyse:

Subs. 0,228 g. — BaSO_4 , 0,248 g., soit 14,92 % S
 0,288 g. — H_2SO_4 , 0,117 g., soit 18,29 K
 calculé pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{OSO}_3\text{K}$: 15,09 % S et 18,4 % K.

En soumettant dans les mêmes conditions, à la saponification alcaline, les chlorosulfates d'o-chlorophényle, de crésyle et de gaïacyle, nous avons obtenu les sels des acides arylsulfuriques correspondants; ceux d'o-chlorophényle et de m-crésyle n'ont pas encore été décrits.

$\text{o-ClC}_6\text{H}_4\text{OSO}_3\text{K}$:

Subs. 0,318 g. — BaSO_4 , 0,305 g., soit 12,88 % S
0,422 g. — K_2SO_4 , 0,148 g., soit 15,71 % K

calculé 12,98 % S et 15,82 % K.

$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OSO}_3\text{K}$:

Subs. 0,282 g. — BaSO_4 , 0,294 g., soit 14,31 % S
0,293 g. — K_2SO_4 , 0,111 g., soit 17,05 % K

calculé 14,15 % S et 17,25 % K.

$\text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OSO}_3\text{K}$:

Subs. 0,226 g. — BaSO_4 , 0,231 g., soit 13,98 % S
0,331 g. — K_2SO_4 , 0,126 g., soit 17,12 % K

calculé 14,15 % S et 17,25 % K.

$\text{o-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OSO}_3\text{K}$:

Subs. 0,266 g. — BaSO_4 , 0,254 g., soit 13,11 % S
0,422 g. — K_2SO_4 , 0,142 g., soit 15,88 % K

calculé 13,22 % S et 16,11 % K.

Action des amines et de l'ammoniac sur les chlorosulfates d'aryle

I. — A) *Pipéridine*.

1) Le chlorosulfate de phényle (1/20 mol-g.) est additionné à une solution benzénique de pipéridine (2/20 mol-g.), à température ordinaire; il se produit une réaction très vive qu'on règle en introduisant le chlorosulfate goutte à goutte, de manière à ne pas dépasser une légère ébullition. Lors du refroidissement, il apparaît au sein du liquide, une gelée constituée par du chlorhydrate de pipéridine. La solution benzénique, filtrée, puis lavée à l'acide chlorhydrique dilué et à l'eau, présentant une forte odeur phénolique, est agitée avec de la soude caustique diluée, après quoi on lave à nouveau à l'eau, on sèche et on évacue le benzène par distillation. Le résidu pâteux qui contient encore du chlorosulfate de phényle, cristallisé du benzène en présence de noir animal, se présente sous la forme de paillettes brillantes, incolores, fondant à 92°. Insoluble dans l'eau, il est par contre, très soluble dans les solvants organiques usuels. L'analyse qualitative y détecte du soufre et de l'azote:

Analyse:

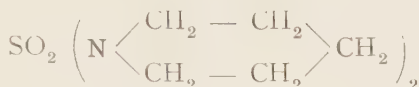
Subs. 5,256 mg. — N₂ à 20° sous 744 mm., 0,55 cm³,
soit 11,94 % N

0,126 g. — BaSO₄, 0,131 g., soit 14,44 % S

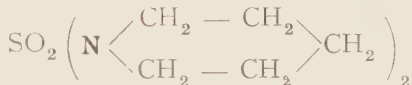
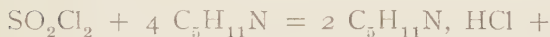
calculé pour C₅H₁₀ N SO₂OC₅H₅: 5,81 % N et 13,28 % S.

calculé pour SO₂ (NC₅H₁₀)₂: 12,07 % N et 14,56 % S.

Le produit examiné est donc la sulfopipéridide



Nous l'avons définitivement identifié par comparaison et essai de mélange avec un échantillon-type de sulfopipéridide préparé dans les conditions suivantes: on introduit petit à petit 1/10 mol-g. de chlorure de sulfuryle, dans une solution de 4/10 mol-g. de pipéridine dans 50 cm³ de toluène refroidi à 0°. Il apparaît un précipité de chlorhydrate de pipéridine qu'on essore; on lave ensuite à l'eau le liquide restant et on le concentre sous vide. Par refroidissement, il y a séparation de paillettes brillantes de sulfopipéridide, fondant à 92°:



2) Dans la réaction entre chlorosulfate de phényle et pipéridine, le chlorosulfate engagé est détruit quantitativement lorsqu'on met en jeu au moins 3 mol. de pipéridine par mol. de chlorosulfate: on introduit 1/10 mol-g. de chlorosulfate de phényle, dans 7/20 mol-g. de pipéridine diluée dans 20 cm³ de benzène, la température s'élève à 40-50°. On porte pendant 1/4 d'heure à 70°, puis on lave à l'eau et à l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer les dernières traces de pipéridine. La solution benzénique, débarrassée de phénol par traitement à la soude caustique, est séchée et évaporée sous vide; elle ne contient plus trace de chlorosulfate. Le résidu est constitué uniquement par 22 g. de sulfopipéridide brute, ce qui représente

bien une transformation complète du chlorosulfate mis en œuvre.

3) Préparation de l'N-chlorosulfonylpipéridine.

17 g. de pipéridine (1/5 mol-g.) dans 25 cm³ de benzène desséché, sont introduits petit à petit dans une solution refroidie à 0° de 13,6 g. de chlorure de sulfuryle (1/10 mol-g.) dans 25 cm³ de benzène. Il apparaît rapidement un précipité gélatineux, qu'on sépare aussitôt la réaction terminée; il s'agit de chlorhydrate de pipéridine. La solution, lavée plusieurs fois à l'eau glacée, est desséchée et distillée sous vide. Il passe à 118-120° sous 13 mm., 17 g. d'un liquide huileux, incolore, dans lequel l'analyse qualitative décèle de l'azote, du soufre et du chlore.

Analyse:

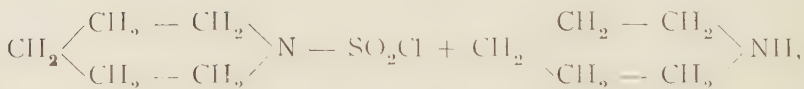
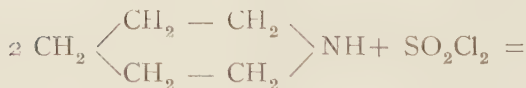
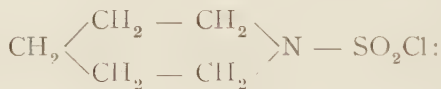
Subs. 0,256 g. — AgCl, 0,200 g., soit 19,45 % Cl

0,256 g. — BaSO₄, 0,323 g., soit 17,36 % S

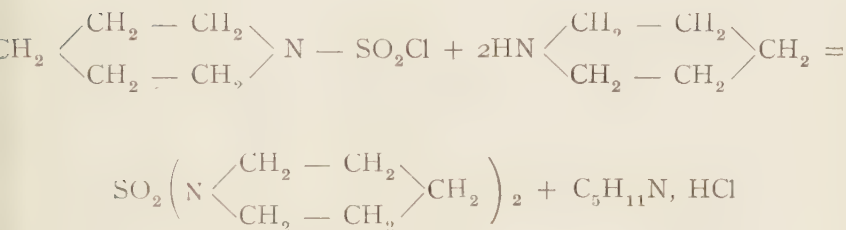
8,340 mg. — N₂, 0,56 cm³ à 19° sous 732 mm.,
soit 7,58 % N

calculé pour C₅H₁₀N SO₂Cl: 19,4 % Cl — 17,43 % S
et 7,63 % N.

Le liquide obtenu est donc le chlorure de l'acide pipéridine sulfamique ou N-chlorosulfonylpipéridine

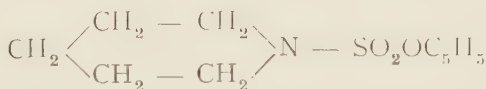


Très légèrement chauffé, ce composé possède une odeur agréable rappelant celle de l'eucalyptus. Vers 150°, il subit une décomposition complète avec perte de gaz chlorhydrique, d'anhydride sulfureux et carbonisation. Au contact d'acide sulfurique concentré à 80°, il y a également mise en liberté de gaz chlorhydrique. La pipéridine transforme l'*N*-chlorosulfonylpipéridine en sulfopipéridide :



Préparation de l'ester sulfamique :

5 g. de *N*-chlorosulfonylpipéridine sont chauffés à reflux pendant 3 heures avec une suspension de phénate de sodium anhydre dans le benzène desséché ; après lavage à la soude caustique diluée puis à l'eau, on sèche et on distille sous vide. Il passe à 158° sous 2 mm. un produit huileux incolore qui, après 2 heures de surfusion, se prend en cristaux, avec une très forte recalescence. Ces cristaux fondent à 59-60° ; ils sont exempts de chlore, mais ils contiennent de l'azote et du soufre en quantités correspondant à l'ester phénylique de l'acide pipéridine sulfamique



Analyse:

Subs. 0,216 g. — BaSO_4 , 0,208 g., soit 13,24 % S
 0,350 mg. — N_2 , 0,43 cm^3 à 18° sous 728 mm.,
 soit 5,79 %
 0,057 g. — CO_2 , 0,11 g., soit 54,45 % C

calculé pour $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N SO}_2\text{OC}_6\text{H}_5$: 13,27 % S —
 5,80 % N et 54,77 % C.

Cet ester est insoluble dans l'eau mais très soluble dans les solvants organiques, il est scindé par les acides et par les alcalis. Si on le chauffe en milieu de pipéridine à ébullition pendant 3 heures, on le retrouve, après dilution, absolument inaltéré.

Connaissant l'N-chlorosulfonylpipéridine et la réactivité de l'ester sulfamique qui en dérive, nous avons repris l'examen de la réaction entre chlorosulfate de phényle et pipéridine, en modifiant les conditions opératoires :

On introduit goutte à goutte 8,5 g. (1/10 mol-g.) de pipéridine dans 22 g. de chlorosulfate de phényle, soit un léger excès par rapport à la quantité équimoléculaire ; les deux réactifs sont en solution toluénique et la température est maintenue pendant toute la durée de la réaction aux environs de 0°. Après deux heures de contact, on lave le liquide à l'eau glacée, on le dessèche, puis on le soumet à la distillation fractionnée sous un vide de 1 mm. Après élimination du diluant, on isole 1,5 g. de phénol dont la dernière partie est souillée par le chlorosulfate de phényle en excès, puis il passe 15 g. d'un produit qui n'est autre que l'N-chlorosulfonylpipéridine. Le résidu de distillation est constitué par de petites quantités de sulfopipéridide.

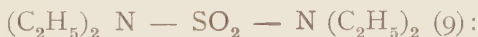
On facilite le fractionnement en éliminant le phénol préalablement par lavage du liquide résultant de la réaction, avec une solution de soude caustique à 5 %, refroidi-

die : l'N-chlorosulfonylpipéridine, dans ces conditions, n'est pour ainsi dire pas altérée.

B) *Diéthylamine.*

1) On introduit rapidement 19 g. de chlorosulfate de phényle (1/10 mol-g.) dans une solution benzénique de 22 g. de diéthylamine (3/10 mol-g.). La température s'élève jusqu'au point d'ébullition du liquide qui se colore légèrement en jaune, en même temps qu'il se forme un précipité de chlorhydrate de diéthylamine. Lorsque la réaction est terminée, on maintient à ébullition pendant une heure, puis on laisse refroidir, on filtre et on lave le filtrat à l'eau, puis à la soude caustique diluée jusqu'à disparition de toute odeur phénolique. La distillation donne 17 g. d'un liquide incolore, passant à 101-102° sous 1 mm.

Ce liquide, qui bout à pression ordinaire vers 250° en subissant un commencement de décomposition, contient du soufre et de l'azote. L'analyse montre qu'il s'agit de la diéthylamino-diéthylsulfonamide :

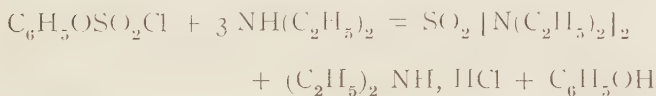


Analyse:

Subs. 0,238 g. — BaSO_4 , 0,264 g., soit 15,21 % S
8,930 mg. — N_2 , 1,05 cm^3 à 20° sous 738 mm.,
soit 13,3 % N

calculé pour $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N SO}_2\text{OC}_6\text{H}_5$: 13,97 % S et
6,11 % N

calculé pour $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N SO}_2 \text{N} (\text{C}_6\text{H}_5)_2$: 15,38 % S et
13,46 % N.



2) On introduit goutte à goutte 7,3 g. (1/10 mol-g.) de diéthylamine dans 22 g. de chlorosulfate de phényle, soit un léger excès par rapport à la quantité équimoléculaire. Les deux réactifs sont en solution toluénique et la température est maintenue, pendant toute la durée de l'opération, aux environs de 0°. Après une heure de contact on lave à l'eau glacée, puis à la soude caustique diluée et refroidie. La solution, soumise à la concentration sous vide, laisse un liquide huileux contenant à côté du chlorosulfate non transformé, un produit qui n'est autre que l'*N*-chlorosulfonyldiéthylamine $(C_2H_5)_2N - SO_2Cl$ (9); ce dérivé, qui passe dans les têtes de distillation, est souillé par du chlorosulfate dont le point d'ébullition est voisin. Nous avons pu pourtant l'obtenir à l'état pur, grâce à sa stabilité relative vis-à-vis d'un excès de diéthylamine qui, au contraire, scinde immédiatement le chlorosulfate. La réaction est ainsi légèrement modifiée et comporte l'emploi d'une molécule de chlorosulfate et d'un léger excès de diéthylamine par rapport à la quantité équimoléculaire. Il reste uniquement en fin de réaction, de l'*N*-chlorosulfonyldiéthylamine, du phénol et de petites quantités de diéthylaminodéthylsulfonamide.

C) *Monométhylamine.*

On fait arriver une solution toluénique refroidie de monométhylamine dans une solution également toluénique de chlorosulfate de phényle; il se produit une réaction très vive avec apparition immédiate d'un précipité constitué uniquement par du chlorhydrate de méthylamine. Le filtrat, concentré sous vide, laisse un liquide d'odeur phénolique et d'aspect huileux qui ne se prend pas en masse. On évacue la totalité du phénol contenu dans ce produit en le maintenant pendant un temps suffisant à 110-120° sous 1 mm. Le résidu après essorage entre des papiers-

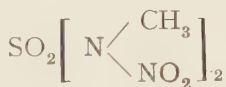
filtres, se présente sous la forme de cristaux peu consistants, fondant à 69°. Ces cristaux sont solubles dans l'eau et l'alcool, ils se dissolvent difficilement dans le benzène et le toluène en l'absence de phénol. Après purification au moyen de mélanges alcool-benzène, on finit par élever leur point de fusion à 77-78°, chiffre donné par FRANCHIMONT (85) pour la méthylamino-méthylsulfonamide $\text{CH}_3\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NHCH}_3$, qu'il réussit à obtenir par action directe du chlorure de sulfuryle sur la monométhylamine en solution étherée.

Analyse:

Subs. 0,116 g. — BaSO_4 , 0,216 g., soit 25,45 % S
8,130 mg. — N_2 , 1,65 cm^3 à 19° sous 731 mm.,
soit 22,84 % N

calculé pour $\text{CH}_3\text{NHSO}_2\text{NHCH}_3$: 25,8 % et 22,58 % N.

Nous avons pu, par ailleurs, identifier préalablement la méthylamino-méthylsulfonamide parmi les produits résiduaux de la distillation, en la transformant en dérivé dinitré



par action d'acide nitrique concentré à température ordinaire. Ce dérivé est facilement obtenu à l'état pur, par cristallisation du benzène; il fond à 90° (85).

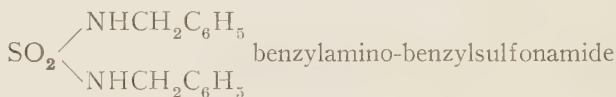
D) *Benzylamine.*

On introduit petit à petit 3,8 g. de chlorosulfate de phényle (1/50 mol-g.) dans une solution benzénique de 6 g. de benzylamine (3/50 mol-g.). Il se produit immédia-

tement une réaction vive avec élévation de température apparition d'une coloration jaune et formation d'un abondant précipité; on constate également un dégagement continu d'anhydride sulfureux. En continuant l'addition de chlorosulfate, la teinte jaune disparaît complètement. Le précipité est séparé et lavé à l'eau; il passe en solution du chlorhydrate de benzylamine et il reste un produit incolore, cristallisé, fondant après séchage à 180-182°, contenant du soufre et de l'azote.

Ce composé peut répondre à l'un des schémas suivants :

$C_6H_5OSO_2NHCH_2C_6H_5$ ester phénylique de l'acide benzylamino-sulfamique avec 12,16 % S et 5,32 % N.



avec 11,59 % S et 8,28 % N.

$SO_2NCH_2C_6H_5$ ou $[SO_2NCH_2C_6H_5]_n$ benzylsulfimide avec 18,93 % S et 8,28 % N.

Or l'analyse donne :

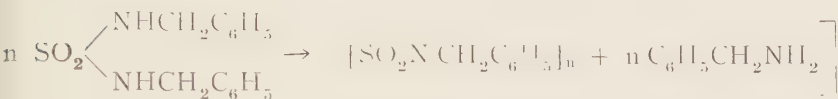
Subs. 0,194 g. — $BaSO_4$, 0,164 g., soit 11,59 % S.

8,11 mg. — N_2 , 0,61 cm^3 à 18° sous 734 mm.,
soit 8,48 % N.

Il s'agit donc de la benzylamino-benzylsulfonamide. Nous avons d'ailleurs fait par la suite sa synthèse directe par action ménagée de chlorure de sulfuryle sur la benzylamine en excès, en milieu de diluant, et à basse température.

Cette sulfonamide est extrêmement stable; elle est à peine soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'acide chlorhydrique. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré à 40° et dans la soude caustique à 20 % à tempéra-

ture élevée; elle reprécipite inaltérée par dilution, sous forme de fines aiguilles. La benzylamino-benzylsulfonamide résiste à tout essai de transformation en dérivé de sulfimide :



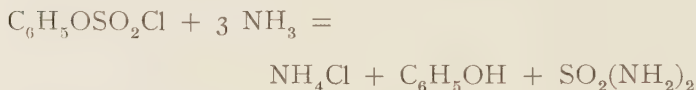
Le filtrat benzénique, résiduaire de la séparation de sulfonamide et de chlorhydrate de benzylamine, renferme encore de petites quantités de sulfonamide, à côté de benzaldéhyde et de phénol.

II. — AMMONIAC.

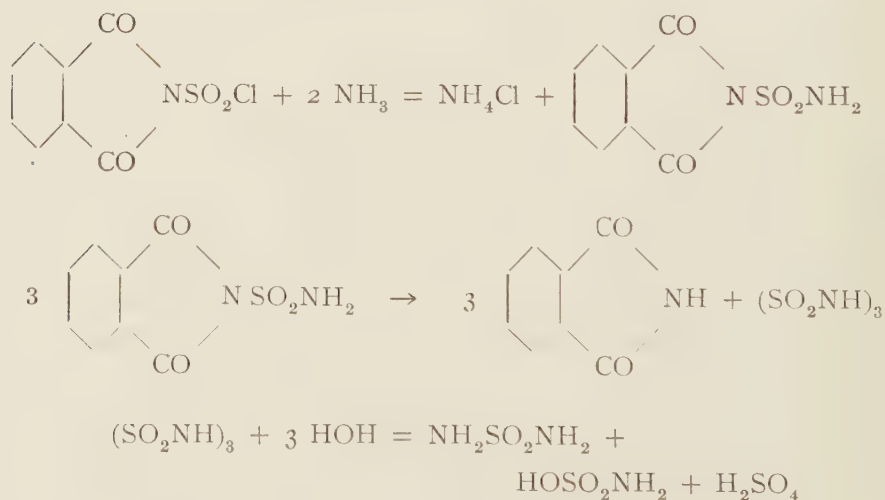
1) On fait passer un courant d'ammoniac desséché dans une solution de 5 g. de chlorosulfate de phényle dans 25 cm³ de benzène. Il y a formation immédiate d'un précipité blanc qui s'attache aux parois du récipient en même temps que la température du liquide s'élève assez rapidement à 50-60°; on porte à l'ébullition qui est maintenue pendant 10 heures. Après quoi on chasse l'ammoniac en excès par passage d'azote et on filtre. Le filtrat contient encore du chlorosulfate non transformé et du phénol. Le résidu, qui présente une odeur phénolique marquée, est parfaitement lavé au benzène desséché jusqu'à ce qu'il ne renferme plus de composé organique. Soumis alors à une extraction à l'acétate d'éthyle anhydre, aucune de ses parties ne passe en solution. Par contre, si on le reprend à l'eau et si on évapore à sec sous vide la solution aqueuse préalablement additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on obtient un produit collant qui, après dessiccation sur le pentoxyde de phosphore, se dissout partiellement dans l'acétate d'éthyle. Le fraction soluble est de l'a-

minosulfonamide ou sulfamide $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$; la matière insoluble contient essentiellement du chlorure et du sulfite d'ammonium.

La réaction entre chlorosulfate et ammoniac ne peut donc pas être représentée par le schéma :



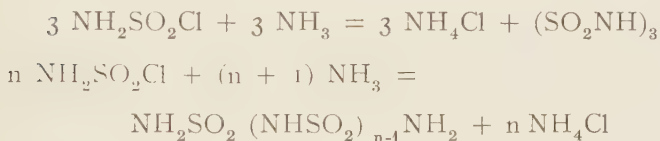
Il est intéressant de la rapprocher de celle qui se produit entre ammoniac et N-chlorosulfonylphtalimide. Nous avons établi dans un travail précédent (81), qu'il apparaît dans ce cas, de la phtalaminosulfonamide insoluble dans le benzène mais parfaitement soluble dans l'eau; cette sulfonamide instable se décomposerait dans l'eau en phtalimide, qui se sépare effectivement et en trisulfimide, qui reste en solution et s'hydrolyse. La scission de la trisulfimide donnerait, entre autres, de la sulfamide $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$ qu'on peut extraire du résidu d'évaporation à sec :



Par analogie on pourrait admettre, dans le cas du chlorosulfate de phényle, la formation intermédiaire de l'ester phénylique de l'acide aminosulfonique $C_6H_5OSO_2NH_2$, instable, décomposé immédiatement en phénol et trisulfimide :



Toutefois, comme aucune des amines étudiées précédemment ne donne d'esters sulfamiques avec le chlorosulfate de phényle, il paraît plus vraisemblable de songer à la formation intermédiaire du chlorure de l'acide aminosulfonique, détruit au fur et mesure de sa formation, par l'ammoniac :



2) En dispersant du chlorosulfate de phényle dans une solution ammoniacale concentrée, à température ordinaire, on constate qu'une réaction violente s'amorce après quelques minutes d'agitation; il se produit des bouillonnements et il reste un liquide légèrement rose renfermant de fines gouttelettes à odeur phénolique. On extrait au benzène, lave à l'eau et concentre sous vide; le résidu est exclusivement constitué par du phénol. La totalité du chlorosulfate a donc été transformée au cours de la réaction. La solution aqueuse, évaporée à petit volume, laisse déposer un mélange complexe de sels d'ammonium, renfermant entre autres celui de l'acide phénylsulfurique, en très petite quantité. On ne trouve pas trace d'aminosulfonamide.

Nous avons indiqué précédemment que les alcalis caus-

tiques en solutions aqueuses concentrées, même à l'ébullition, ne provoquent qu'une hydrolyse lente et progressive des chlorosulfates avec formation des sels des acides aryl-sulfuriques, stables en milieu alcalin. La réaction violente des solutions ammoniacales avec le chlorosulfate de phényle est d'un tout autre ordre, puisqu'elle conduit au phénol; il ne s'agit donc pas d'une saponification mais vraisemblablement d'une réaction dont la première phase est celle qui intervient également lorsqu'on opère avec du gaz ammoniac; toutefois, le produit résultant étant formé en milieu aqueux, se décomposerait immédiatement, ce qui amène en peu de temps une transformation totale du chlorosulfate engagé.

III. — AMINES AROMATIQUES ET PYRIDINE.

Aniline

5 g. de chlorosulfate de phényle sont mis en contact avec une solution de 7,5 g. d'aniline dans 25 cm³ de benzène, à température ordinaire. On ne constate ni changement apparent, ni échauffement, comme c'est le cas avec les amines primaires et secondaires examinées précédemment. On porte alors à ébullition pendant 10 minutes; il se produit un très léger dégagement d'anhydride sulfureux. On laisse refroidir, puis on reprend à l'acide dilué pour éliminer l'aniline non transformée. Le liquide benzénique est alors agité avec 50 cm³ d'une solution aqueuse de soude caustique à 5 % en vue d'extraire la sulfanilide $\text{SO}_2(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ et le phénol éventuellement présents; mais la solution alcaline brune ainsi obtenue n'abandonne ni l'un ni l'autre de ces produits par acidification. On évacue alors le benzène et on retrouve environ 4 g. de chlorosulfate de phényle souillé par des produits colorés.

Diméthylaniline

On mélange des solutions benzéniques renfermant respectivement 3,8 g. et 2,5 g. de chlorosulfate de phényle et de diméthylaniline, soit sensiblement des quantités équimoléculaires des deux composés. Après 2 jours de repos à température ordinaire et à l'abri de l'humidité, il y a séparation d'un liquide jaune qui adhère aux parois du récipient et qui se rassemble petit à petit à sa partie inférieure. Ce liquide, séparé par décantation, est agité avec du benzène puis soumis à un essai de distillation; mais il se colore en orangé, puis en rouge en même temps qu'il perd de l'anhydride sulfureux. Au contact d'acide chlorhydrique dilué, il régénère du chlorosulfate de phényle et du chlorhydrate d'aniline passe en solution. Le produit n'ayant pu être obtenu pur par cristallisation ou distillation, cette scission à l'acide a servi à déterminer sa constitution par pesée du chlorosulfate provenant d'un échantillon de poids connu :

1,2 g de liquide huileux sont introduits dans 5 cm³ d'acide chlorhydrique à 10 %; on agite, puis on reprend le chlorosulfate restant en deux extractions avec 7 cm³ de benzène; après concentration sous vide, on pèse 0,675 g. de chlorosulfate ce qui correspond approximativement à la formule $C_6H_5OSO_2Cl$, $C_6H_5N(CH_3)_2$ pour le produit examiné, c'est-à-dire à un composé résultant de l'addition d'une molécule de chlorosulfate à une molécule de diméthylaniline.

En chauffant en l'absence de solvant, des quantités équimoléculaires de ces deux mêmes corps, on n'observe aucune réaction jusqu'à 120°; mais, à partir de cette température, la coloration du mélange s'approfondit et au delà de 130° il se déclanche une réaction vive avec un abondant départ d'anhydride sulfureux; le liquide se présente alors avec une teinte rouge par transparence et bleue par

réflexion. Il contient une matière colorante dont l'attitude vis-à-vis de certains réactifs est celle des dérivés du tri-phénylméthane.

Pyridine

1) On introduit 5 g. de chlorosulfate de phényle dans une solution de 2 g. de pyridine dans 10 cm³ de benzène desséché; il apparaît immédiatement une coloration jaune qui passe assez rapidement à l'orangé. En abandonnant cette solution en flacon fermé, on constate qu'il se dépose à la longue une petite quantité d'une matière d'aspect cristallin, adhérant fortement aux parois du flacon. Filtrés et lavés au benzène, ces cristaux sans consistance (4,2 g.), sentant la pyridine, se transforment à l'air en un liquide pâteux d'où on retire du chlorosulfate de phényle, après élimination de la pyridine par lavage à l'acide dilué. L'extrême sensibilité de ces produits vis-à-vis de l'humidité rend leur analyse délicate. En appliquant le procédé employé dans le cas du composé formé à partir de la diméthylaniline, on trouve qu'il s'agit également d'un produit d'association de chlorosulfate et de pyridine en proportion équimoléculaire; la formule la plus simple est donc $C_6H_5OSO_2Cl$, C_5H_5N . Ce résultat est confirmé par dosage de chlore et d'azote.

2) 5 g. de chlorosulfate sont mis en contact avec 5 g. de pyridine refroidie à -10° ; le liquide, orangé au début, devient rapidement rouge-rubis. Lorsqu'il est abandonné à lui-même à température ordinaire, il apparaît des paillettes orangées, plaquées aux parois du récipient. Après dilution et lavage au benzène, il se sépare une matière pâteuse rouge qui, à la longue, se prend en masse. Il s'agit d'un composé également très sensible à l'humidité et dont la constitution est approximativement celle du produit décrit précédemment.

Action des fluorures alcalins sur les chlorosulfates d'aryle

Fluorosulfate de phényle 

25 g. de chlorosulfate de phényle sont chauffés à reflux avec 16 g. d'une solution de fluorure de potassium à 73 %. Le mélange est agité de manière à assurer un bon contact entre les deux liquides non miscibles et la température est maintenue aux environs de 110° jusqu'au moment où toute odeur piquante, caractéristique pour le chlorosulfate de phényle, a disparu. On extrait alors au benzène; la solution benzénique est lavée à l'eau, à l'alcali dilué puis elle est desséchée avant d'être soumise à la distillation sous vide. On isole ainsi 11 g. d'un liquide mobile, passant à 63-64° sous 12 mm., dont l'odeur douceâtre et agréable ressemble à s'y méprendre à celle du fluorure de l'acide benzènesulfonique $C_6H_5SO_2F$. Il s'agit du fluorosulfate de phényle $C_6H_5OSO_2F$.

L'analyse a été faite par saponification au moyen de potasse alcoolique en excès et titration en retour en présence de phénolphthaléine. On détermine le fluor, dans la solution neutre ainsi obtenue, au moyen d'une solution titrée de chlorure d'aluminium (86), avec du rouge de méthyle comme indicateur et après addition préalable d'un gros excès de chlorure de sodium.

En modifiant les conditions de température dans la préparation du fluorosulfate de phényle, on fait varier la vitesse de transformation du chlorosulfate, sans augmenter le rendement qui ne dépasse pas 50 à 55 %. Il est indispensable d'employer des solutions de hautes concentrations en fluorure de potassium pour restreindre l'hydrolyse du chlorosulfate mis en œuvre mais on ne peut effectuer la

réaction en milieu indifférent anhydre car on n'aboutit qu'à un taux de transformation infime, même après 30 heures de contact à la température d'ébullition du benzène.

Le fluorosulfate de phényle est beaucoup plus stable que le chlorosulfate correspondant vis-à-vis de tous les réactifs de ce dernier et en particulier vis-à-vis de l'ammoniac et des amines. Il est à noter que cette augmentation de stabilité, en passant d'un composé sulfochloré au composé sulfofluoré correspondant, a été constatée également par STEINKOPF (87), DAVIES (84) et leurs collaborateurs, au cours de leur étude sur les fluorures d'acides sulfoniques aromatiques ArSO_2F .

CHAPITRE III

Les sulfates neutres d'aryle

L'étude de la réactivité des chlorosulfates d'aryle vis-à-vis des phénols a fait l'objet d'une partie importante de nos recherches ; elle nous a permis d'aboutir à la synthèse des sulfates neutres d'aryle ou esters aromatiques neutres de l'a-

cide sulfurique, inconnus jusqu'à présent $\text{SO}_2 \begin{matrix} \diagup \text{OAr} \\ \diagdown \text{OAr} \end{matrix}$. Des essais parallèles effectués sur les alcools ont conduit par

contre aux éthers phénoliques $\text{O} \begin{matrix} \diagup \text{Ar} \\ \diagdown \text{Alc} \end{matrix}$ et non aux sulfates

mixtes d'aryle et d'alcoyle $\text{SO}_2 \begin{matrix} \diagup \text{OAr} \\ \diagdown \text{OAlc} \end{matrix}$, encore inconnus.

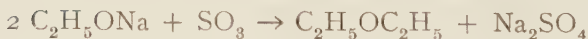
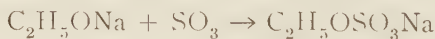
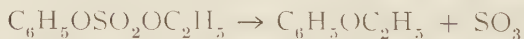
Ce sont ces derniers essais que nous examinerons en premier lieu.

I. — Lorsqu'on conserve à température ordinaire des solutions de chlorosulfates de phényle dans l'alcool éthylique absolu, on constate qu'on peut récupérer, même après plusieurs jours, la totalité du produit dissous, en évacuant l'alcool sous pression réduite. Si ces solutions sont chauffées à reflux pendant plusieurs heures, elles sont le siège de réactions complexes donnant naissance, entre autres, à du phénétol, de l'anhydride sulfureux et de l'acide chlorhydrique.

L'allure de la réaction reste sensiblement la même lorsqu'on remplace l'alcool par l'éthylate de sodium en milieu

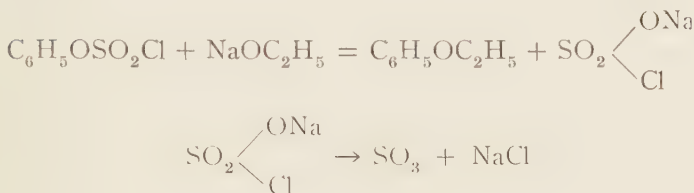
anhydre et il est possible de réaliser des conditions telles que la formation de phénétol se fasse avec un bon rendement par rapport au chlorosulfate engagé. C'est le cas lorsqu'on introduit celui-ci dans une solution d'éthylate de sodium en excès dans l'alcool éthylique bouillant, il y a en même temps départ d'anhydride sulfureux. Si, au contraire, on effectue la réaction en milieu toluénique aux environs de -10° , avec des quantités équimoléculaires de chlorosulfate et d'éthylate, le phénétol n'apparaît qu'en petite quantité et la majeure partie du chlorosulfate se retrouve en fin d'opération. Il est possible qu'il y ait formation intermédiaire d'un produit d'addition entre les deux réactifs car la gelée d'éthylate dans le toluène disparaît complètement après introduction de chlorosulfate; la solution ainsi obtenue est limpide et stable pendant un certain temps à froid; à la longue, toutefois, elle se trouble par suite de la séparation de sels de sodium, en même temps qu'il y a départ d'anhydride sulfureux. Cette décomposition se produit instantanément par élévation de température.

On peut interpréter la réaction entre chlorosulfate de phényle et éthylate en admettant la formation intermédiaire de sulfate mixte d'aryle et d'éthyle, instable, décomposé en éther et anhydride sulfurique; celui-ci, en présence d'alcool, serait réduit partiellement en anhydride sulfureux:



Toutefois, comme il n'existe aucun indice en faveur de l'existence de l'ester sulfurique neutre, il est tout aussi simple d'admettre que la réaction donne immédiatement nais-

sance au phénétol et au sel de sodium de la chlorhydrine sulfurique qui provoque des réactions secondaires :



Des résultats analogues ont été obtenus avec le méthylate de sodium qui conduit à l'anisol. On a par ailleurs remplacé le chlorosulfate de phényle par les chlorosulfates d'ochlorophényle, de p- et de m-crésyle, de p-nitrophényle, de gaïacyle, et obtenu ainsi une série d'éthers phénoliques.

Il est intéressant de comparer ces divers résultats à ceux fournis par l'étude des réactions entre les chlorosulfates d'alcoyle et les alcools et phénols. PURGOLD (88), puis CLÆSSON (89) ont constaté que le chlorosulfate d'éthyle réagit vivement avec l'alcool éthylique en donnant du sulfate, du chlorure et de l'oxyde d'éthyle, à côté d'acides éthylsulfurique et chlorhydrique. BUSHONG (90) étendit ces recherches aux alcoolates et montra que ceux-ci forment avec le chlorosulfate des produits d'addition qui se décomposent, au contact de traces d'eau ou sous l'action de la chaleur, en sulfates neutres, sulfates acides, éthers et sels métalliques. Le chlorosulfate d'éthyle se comporte donc à la fois comme chlorure d'acide et comme agent d'alcoylation.

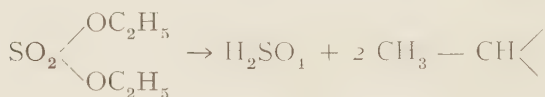
BUSHONG met cette activité en rapport avec la faible stabilité du chlorosulfate (91) qui se décompose déjà vers 150° en éthylidène et chlorhydrine sulfurique :



En présence de corps agissant comme catalyseurs, cette dissociation est susceptible de se produire à température plus basse et c'est à l'éthylidène instable ainsi formé qu'il faudrait attribuer l'obtention d'éthers au contact des alcools, alors que la chlorhydrine donnerait naissance aux divers autres composés qui apparaissent dans ces réactions :



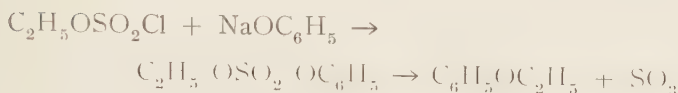
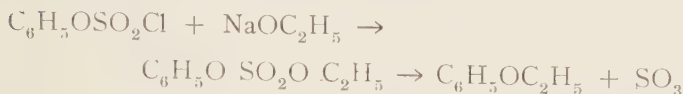
L'allure réactionnelle du chlorosulfate d'éthyle serait donc comparable à celle du sulfate d'éthyle, qui agit comme agent alcoylant par suite de sa dissociation des plus faciles :



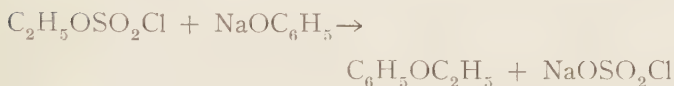
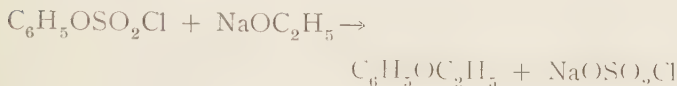
L'activité du chlorosulfate d'éthyle est d'ailleurs encore plus manifeste vis-à-vis du phénate de sodium (92), puisqu'il se forme du phénétol, sans ester sulfurique neutre ; avec le phénol (93), il apparaît de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'éthyle.

Ces résultats, rapprochés de ceux de nos propres essais, montrent que les systèmes, chlorosulfate d'éthyle et phénol ou phénate d'une part, chlorosulfate de phényle et alcool éthylique ou éthylate d'autre part, donnent naissance aux mêmes produits, constatation assez inattendue vu que la stabilité du chlorosulfate de phényle vis-à-vis de la chaleur aussi bien que de divers composés est toute différente de celle du chlorosulfate d'éthyle. Comme on ne peut pas faire intervenir un phénomène de dissociation du chlorosulfate de phényle pour expliquer les réactions qui se produisent avec l'éthylate, il paraît normal de rejeter l'explication de BUSHONG et de donner au mécanisme de réaction entre

chlorosulfate d'éthyle et phénate, qui conduit aux mêmes résultats, une interprétation identique, c'est-à-dire, soit formation intermédiaire d'ester sulfurique neutre instable :

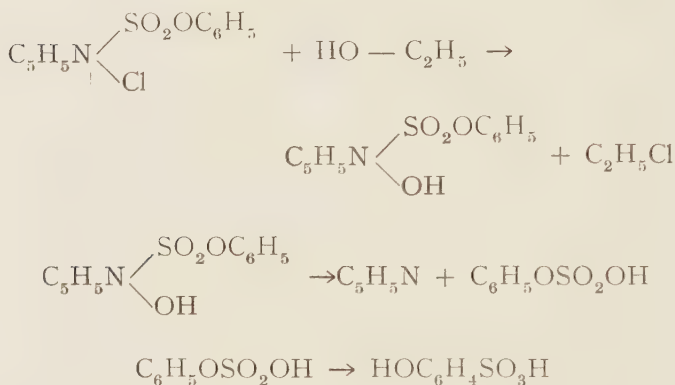


soit formation directe de phénétol et de chlorosulfate de sodium :



Nous avons effectué une autre série d'essais susceptibles de conduire aux sulfates neutres d'alcoyle et d'aryle en mettant en jeu, d'une part chlorosulfate d'éthyle et phénol en milieu de pyridine et, d'autre part, chlorosulfate de phényle et alcool dans les mêmes conditions. L'identité de comportement signalée précédemment se retrouve ici car, dans les deux cas, il y a formation de chlorure d'éthyle et d'acide phénolsulfonique. Chlorosulfate d'éthyle et pyridine réagissent violemment en donnant naissance à de l'anhydrosulfate de pyridine (94) et à du chlorure d'éthyle; on pouvait donc s'attendre à ce que, même en présence de phénol, cette réaction soit prépondérante et que, par suite, ce dernier soit sulfoné. Par contre, nous avons indiqué précédemment que la pyridine forme avec les chlorosulfates d'aryle des produits d'addition stables à l'abri de l'humidité.

dité; l'action des alcools s'explique donc plus difficilement et tout se passe comme s'il y avait échange du groupe $\text{— SO}_2\text{Cl}$ entre les radicaux $\text{C}_6\text{H}_5\text{O —}$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{O —}$. On peut cependant donner le schéma suivant :



II. — C'est en soumettant les phénols à l'action des chlorosulfates d'aryle dans des conditions appropriées, que nous avons réussi à obtenir les sulfates neutres d'aryle symétriques et dissymétriques (95) :



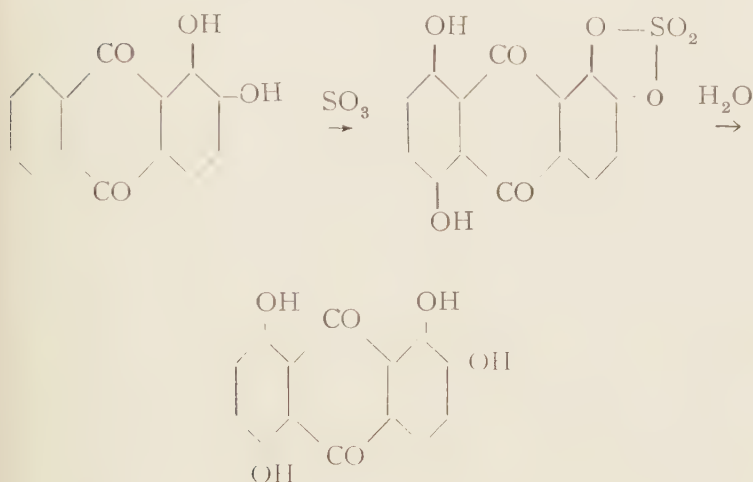
Les seuls sulfates d'aryle connus avec certitude étaient jusqu'alors des dérivés d'o-diphénols de la forme



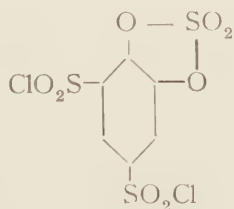
d'ailleurs de structure compliquée.

Il s'agit tout d'abord de produits colorés obtenus par

R.-E. SCHMIDT (96) dans l'action d'oléum de haute concentration, à température ordinaire, sur les polyoxyanthraquinones; c'est ainsi, par exemple, que l'alizarine donne un de ces esters lequel, par hydrolyse, conduit à l'1-2-5-8-tétraoxyanthraquinone ou bordeaux d'alizarine:



Par ailleurs, POLLAK et GEBAUER-FÜLLNEGG (97), en traitant la pyrocatechine par la chlorhydrine sulfurique à température élevée, ont isolé un composé qu'ils considèrent comme un disulfochlorure de l'ester sulfurique neutre de la pyrocatechine:



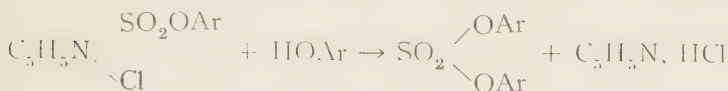
Quant aux indications de la littérature chimique, relatives à des sulfates neutres d'aryle de la forme $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OAr} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{OAr} \end{matrix}$, elles ne correspondent pas, ainsi que nous le montrerons par la suite, à des corps possédant effectivement cette structure.

Lorsqu'on chauffe une solution benzénique de chlorosulfate de phényle et phénol, on ne décèle aucune transformation même après dix heures d'ébullition. Si, par contre, on conserve pendant quelques heures à 120° , une solution de chlorosulfate dans un excès de phénol, en absence d'autre diluant, on constate la mise en liberté de petites quantités de gaz chlorhydrique et on trouve, après élimination du phénol et évacuation du chlorosulfate en majeure partie inaltéré, des traces d'un produit possédant l'odeur caractéristique de l'oxyde de phényle. En chauffant vers 120° , chlorosulfate de m-crésyle et m-crésol, on remarque également l'apparition de produit à odeur d'oxyde d'aryle.

La formation de ces oxydes devient beaucoup plus nette lorsqu'on remplace dans les expériences précédentes, les phénols par leurs dérivés sodés anhydres. Toutefois, la réaction ne s'effectue que par chauffage prolongé à reflux en milieu benzénique ou toluénique; elle s'accompagne, dans certains cas, d'un dégagement d'anhydride sulfureux. Si, par contre, on laisse en contact intime, phénate et chlorosulfate, dans un broyeur à billes pendant 48 heures à 20° , on récupère la totalité du chlorosulfate non transformé.

Nous avons signalé, au cours du chapitre précédent, l'existence de produits d'addition entre les chlorosulfates et la pyridine; lorsque ces produits sont chauffés avec des phénols en excès, en milieu benzénique, il y a formation non plus d'éthers-oxydes mais de sulfates neutres d'aryle

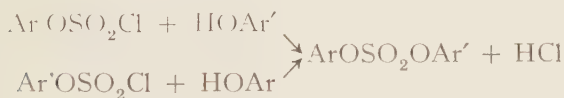
et de chlorhydrate de pyridine, à la suite de réactions qu'on peut schématiser de la manière suivante :



La préparation intermédiaire des produits d'addition n'est d'ailleurs pas indispensable, il suffit de mettre en contact des quantités équimoléculaires de chlorosulfates, phénols et pyridine et de chauffer, soit plusieurs heures à reflux en milieu de benzène, soit directement en tube scellé sans diluant entre 120-130° pendant une à deux heures. Suivant qu'on met en œuvre avec les chlorosulfates, les phénols correspondants ou d'autres phénols, on donne nais-

sance à des esters sulfuriques symétriques $\text{SO}_2 \begin{array}{c} \swarrow \text{OAr} \\ \searrow \text{OAr} \end{array}$ ou dissymétriques $\text{SO}_2 \begin{array}{c} \swarrow \text{OAr} \\ \searrow \text{OAr}' \end{array}$; chacun de ces derniers peut

être obtenu par deux voies différentes :



Ces condensations s'effectuent avec de bons rendements ; elles nous ont permis de préparer les sulfates symétriques de phényle, de m-crésyle, de p-crésyle, d'o-chlorophényle, de gaïacyle, de p-nitrophényle, les sulfates mixtes de phényle et p-crésyle, de phényle et p-nitrophényle, de p-nitrophényle et trinitrophényle. Il se forme généralement à côté des sulfates, les oxydes correspondants, en faible proportion.

Le premier terme de la série, le sulfate neutre de phé-

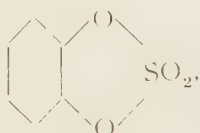
nyle, est liquide à température ordinaire et possède une légère odeur, tous les autres sont solides et absolument inodores. Ils sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, par contre ils se dissolvent, à l'exception toutefois des dérivés nitrés, avec une extrême facilité dans le benzène et ses homologues. Ils sont insolubles dans la soude caustique même concentrée, mais une ébullition prolongée les scinde lentement. La scission est plus rapide si l'on opère en solution avec de la potasse alcoolique qui permet de réaliser un contact intime; il se forme à côté de sulfate de potassium et de phénates, de petites quantités d'oxydes d'aryle.

En nous basant sur ces résultats, il ne nous paraît pas douteux que les composés solubles dans l'eau et non distillables obtenus par MAZUROWSKA (98) dans l'action de la chlorhydrine sulfurique sur les phénols, ne contiennent pas traces de sulfates d'aryle malgré leur composition centésimale voisine de celle de ces sulfates; il s'agit vraisemblablement de leurs isomères, les phénolsulfonates d'aryle du type $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_5$. De même, nous devons rejeter l'indication de J. POLLAK, F. GEBAUER-FÜLLNEGG et E. RIESZ (99) qui attribuent la constitution du sulfate de m-crésyle à un composé formé en très petite quantité dans l'action de la chlorhydrine sulfurique sur le m-crésol; en effet, ce composé, soluble dans l'eau, fond à 109° alors que le sulfate de m-crésyle que nous avons préparé est insoluble dans l'eau et fond à $58^\circ 5$.

Les sulfates neutres d'aryle que nous avons examinés sont tous des produits extrêmement stables, présentant une inertie marquée vis-à-vis de divers agents chimiques. Pour les détruire complètement par oxydation nitrique en tube scellé, il faut recourir à un chauffage à 300° pendant plusieurs heures. Ils résistent à une ébullition prolongée en milieu de pyridine ou d'aniline sans subir aucune transformation.

Le chlorure de sulfuryle et le chlorure de thionyle sont de bons solvants des sulfates d'aryle, sans action tant à froid qu'à ébullition sous pression ordinaire. Cette stabilité est à mettre en parallèle avec la sensibilité des sulfites d'aryle, scindés à froid avec formation de chlorosulfites (100).

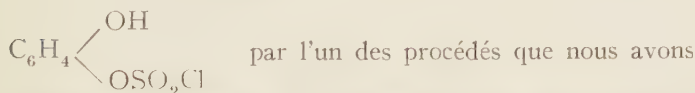
III. — En appliquant à un o-diphénol, la pyrocatechine, notre méthode de synthèse des esters sulfuriques neutres, nous avons pu atteindre le sulfate d'o-phénylène



substance-mère des sulfates d'arylène ou esters sulfuriques

neutres de la forme $\text{SO}_2 \begin{matrix} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{matrix} \text{Ar}$, auxquels correspondent dans la série aliphatique, les sulfates d'alkylène ou esters sulfuriques neutres des glycols (101).

La préparation du sulfate d'o-phénylène comportait donc en premier lieu l'obtention du chlorosulfate d'o-oxyphényle



décrits précédemment. Ce chlorosulfate peu stable, chauffé avec une solution benzénique de pyridine, perd très facilement, intramoléculairement, une molécule d'acide chlorhydrique et engendre ainsi le sulfate d'o-phénylène.

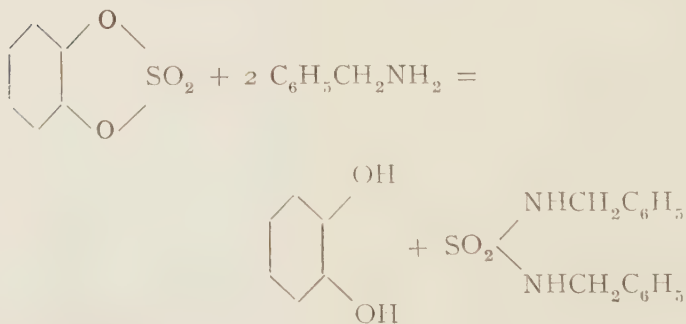
Cet ester est insoluble dans l'eau et entraînable par la vapeur d'eau; il est très soluble dans les solvants organi-

ques usuels. Sa stabilité est beaucoup moins grande que celle des sulfates d'aryle du type $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \diagup \text{OAr} \\ \diagdown \text{OAr} \end{smallmatrix}$. L'acide chlorhydrique, la soude caustique diluée, le scindent quantitativement en pyrocatéchine et, respectivement, acide sulfurique ou sulfate de sodium.

Il réagit avec l'ammoniac et les amines qui, dans les mêmes conditions, sont absolument sans effet sur les sulfates d'aryle; toutefois, les produits formés sont différents suivant la nature du dérivé aminé mis en jeu: l'ammoniac et les amines primaires aliphatiques conduisent aux aminosulfonamides $\text{SO}_2(\text{NHR})_2$; les amines secondaires aliphatiques et hétérocycliques permettent de préparer les es-

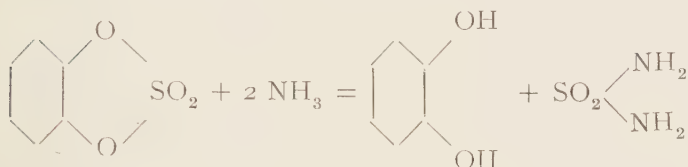
ters sulfamiques $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OSO}_2\text{NR}_2 \end{smallmatrix}$; quant aux amines aromatiques primaires et secondaires, elles sont sans action en milieu de diluant à basse température, mais elles fournissent à température élevée des combinaisons colorées complexes.

L'action de l'ammoniac et des amines primaires aliphatiques a déjà lieu à 20° ; dans certains cas, celui de la benzylamine par exemple, elle conduit quantitativement à l'aminosulfonamide correspondante (a):

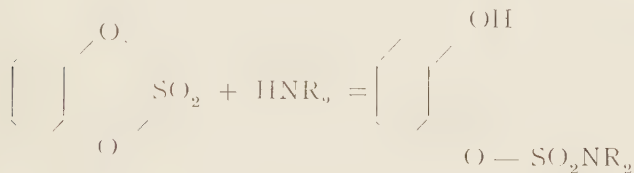


(a) Voir page 84.

L'ammoniac permet d'obtenir l'aminosulfonamide la plus simple ou sulfamide (102); on a ainsi une méthode commode de préparation de ce composé car la séparation de la pyrocatechine formée concurremment s'effectue sans difficulté:

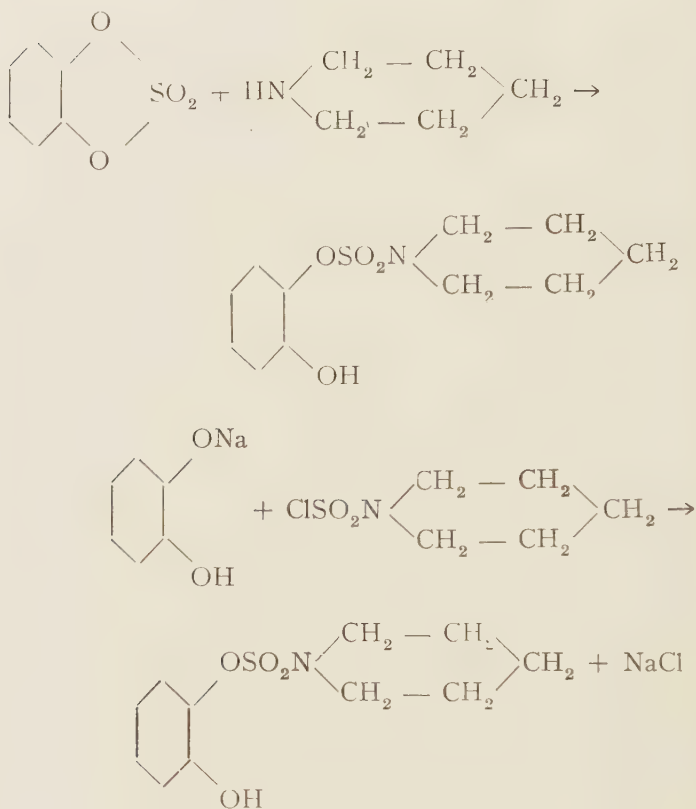


Lorsqu'on passe des amines aliphatiques primaires aux amines secondaires, on constate qu'il n'est plus possible d'éliminer le groupe sulfone SO_2 du sulfate d'o-phénylène; la réaction, quelles que soient les conditions opératoires, s'arrête aux termes intermédiaires, les esters sulfamiques, qui résultent d'une ouverture du cycle du sulfate de phényle avec addition d'une molécule d'amine:

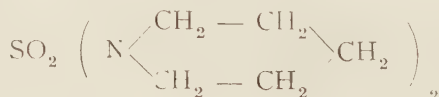


Nous avons établi ce processus dans le cas de la pipéridine et nous avons pu le vérifier par la suite avec la diéthylamine. La pipéridine qui réagit déjà à froid, en milieu benzénique, donne naissance à un produit identique à celui qui résulte de l'action d'N-chlorosulfonylpipéridine sur la pyrocatechine monosodée. Ce produit est soluble dans les alcalis dilués en formant des solutions d'où il est reprécipitable par les acides. Il ne peut donc être question que de

l'ester phénylique o-hydroxylé de l'acide pipéridine sulfamique :



L'action ultérieure de pipéridine ne permet pas de passer de cet ester à la sulfopipéridide (a) :



(a) voir page 77.

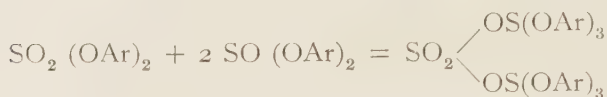
Il est intéressant de signaler à cet endroit que le chlorosulfate d'o-oxyphényle, mis au contact de pipéridine, ne se comporte pas comme les autres chlorosulfates qui fournissent la sulfopipéridide; il est transformé, comme le sulfate neutre, en ester sulfamique. Cette attitude s'explique simplement par le fait que ce chlorosulfate, instable, perd facilement de l'acide chlorhydrique; la pipéridine agit donc sur lui comme base, au même titre que la pyridine, en captant l'acide chlorhydrique et en provoquant la cyclisation. C'est le sulfate d'o-phénylène ainsi formé qui réagit à son tour avec la pipéridine suivant le processus indiqué.

Comme dans le cas des chlorosulfates d'aryle, l'aniline et la diméthylaniline sont absolument sans action même par chauffage prolongé en milieu benzénique à ébullition. Si, par contre, on conserve pendant quelques heures à 180°, une solution de sulfate de phényle dans l'aniline en excès, on peut isoler après refroidissement, une matière rouge qui se comporte comme une diphenyle o-quinone diimide.

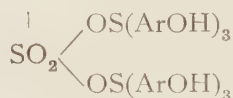
IV. — Nous avons poursuivi notre étude en examinant la possibilité d'effectuer la synthèse des sulfates d'aryle et du sulfate d'o-phénylène par d'autres moyens que, respectivement, la condensation entre chlorosulfates et phénols et l'arrachement d'acide chlorhydrique au chlorosulfate d'o-oxyphényle.

Nos essais ont porté tout d'abord sur l'oxydation des sulfites d'aryle, esters découverts par RICHTER (38) qui les prépara précisément en vue de les utiliser comme termes intermédiaires dans la synthèse des sulfates. RICHTER indique que l'oxydation de ces esters ne conduit pas aux sulfates cherchés mais que, par contre, ces derniers se forment lors de l'action de l'acide sulfurique concentré sur les sulfites; toutefois, ces sulfates ne peuvent être isolés car

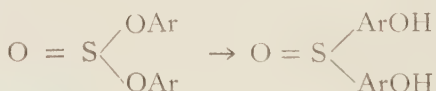
ils se combineraient immédiatement aux sulfites en excès en donnant naissance à un sulfate de l'acide triaryl-ortho-sulfureux :



Cette hypothèse ne peut être retenue car nous avons constaté que dans les conditions de travail de RICHTER, sulfate et sulfite de phényle sont sans action l'un sur l'autre et ne permettent donc pas d'aboutir au composé résultant du traitement des sulfites d'aryle à basse température par l'acide sulfurique concentré. Cette déduction est d'ailleurs conforme aux résultats des recherches de LIEBERMANN (103) qui a pu établir la nature exacte des produits obtenus par RICHTER; il s'agit de sulfates de trioxy-triarylsulfonium (104), correspondant à la constitution

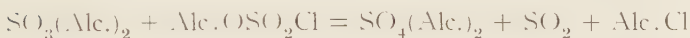


et qui sont les sels de bases sulfonium formées vraisemblablement par condensation en milieu sulfurique, des phénols provenant de la saponification des sulfites, avec les sulfoxydes qui résulteraient de l'isomérisation d'autres molécules de sulfites :



Tout essai de passage des sulfites aux sulfates était donc resté sans résultat.

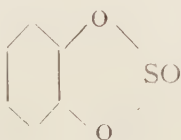
Nous avons repris cependant l'étude de l'oxydation des sulfites en examinant successivement l'action du peroxyde de benzoyle (105), du permanganate de potassium (106) et de l'anhydride chromique, oxydants qui permettent de transformer, avec de très mauvais rendements il est vrai, les sulfites d'alcoyle en sulfates. Par ailleurs, nous avons appliqué l'excellente méthode préconisée par LEVAILLANT (107), puis par BARKENBUS et OWEN (105) pour l'obtention des sulfates neutres d'alcoyle, méthode qui consiste à oxyder les sulfites neutres par les chlorosulfates correspondants :



Toutefois, dans aucun cas il ne nous a été possible jusqu'à maintenant de préparer les sulfates d'aryle à partir des sulfites.

Nous avons examiné encore deux techniques susceptibles de fournir des esters sulfoniques, d'une part la condensation des sels des esters sulfuriques acides avec les halogénures d'aryle, plus spécialement dans le cas du phénylsulfate de potassium et respectivement des iodobenzène et chlorodinitrobenzène et, d'autre part, la condensation du sulfate d'argent avec les mêmes halogénures. Comme les précédents, ces derniers essais sont restés sans résultats.

En ce qui concerne l'étude d'autres modes de formation ou de préparation du sulfate d'o-phénylène, nous n'avons envisagé que l'oxydation du sulfite correspondant ou thionyle pyrocatéchine (108)



En utilisant comme agents oxydants l'ozone et l'oxyde sélénieux, la transformation cherchée n'a pu être réalisée.

V. — Dans un autre ordre d'idées, nous nous sommes préoccupés de déterminer les spectres RAMAN de nos sulfates neutres d'aryle en vue d'établir un rapprochement avec les résultats des études analogues faites, d'une part sur le chlorure de sulfuryle (109) et l'acide sulfurique (110) et, d'autre part sur les dérivés benzéniques (111) et les sulfates neutres d'alcoyle (112). Nos résultats seront publiés ultérieurement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — Action des alcools et alcoolates sur les chlorosulfates d'aryle

Chlorosulfate de phényle et éthylate de sodium.

1) 9,5 g. de chlorosulfate de phényle sont introduits goutte à goutte dans une solution bouillante de 4 g. d'éthylate de sodium dans 10 cm³ d'alcool éthylique absolu; il se produit immédiatement une réaction très vive avec départ d'anhydride sulfureux et formation d'un précipité blanc. On maintient quelques minutes à l'ébullition, puis on laisse refroidir et on filtre. Le résidu, lavé à l'alcool, est soumis à l'analyse; il est constitué par du chlorure de sodium avec de petites quantités de sulfite, sulfate, éthylsulfate et phénylsulfate de sodium.

La solution alcoolique est distillée, on sépare 4,6 g. d'un liquide passant à 45° sous 12 mm. et qu'on reconnaît facilement comme étant du phénétol; cet éther s'est donc formé avec un rendement de 75 % par rapport au chlorosulfate mis en œuvre.

Lorsqu'on introduit sans précaution le chlorosulfate de phényle dans la solution éthylique d'éthylate de sodium, la température s'élève rapidement à l'ébullition et on se retrouve dans les conditions précédentes avec toutefois un rendement plus faible en phénétol.

2) Nous avons repris ces essais en les effectuant à basse température:

9,5 g. de chlorosulfate de phényle en solution toluénique refroidie, sont additionnés à une gelée à — 10°, de 4 g.

d'éthylate de sodium préparés dans 100 cm³ de toluène. La gelée disparaît au contact avec le chlorosulfate et il reste en fin d'opération un liquide exempt de précipité ou de produits en suspension et ne dégageant pas d'anhydride sulfureux. Par contre, une prise d'essai chauffée, se trouble progressivement et perd de l'anhydride sulfureux.

Il se sépare à la longue du liquide limpide, conservé à 0°, une masse gélatineuse de chlorure de sodium; on lave la solution toluénique à l'eau glacée, on sèche et on évacue le toluène par distillation sous vide. Le résidu renferme moins d'1 g. de phénétol à côté de chlorosulfate non transformé.

En remplaçant dans les réactions précédentes, l'éthylate par du méthylate de sodium, on obtient des résultats analogues. En milieu d'alcool méthylique bouillant, on arrive à obtenir 60 à 65 % d'anisol par rapport au chlorosulfate employé.

Le dérivé sodé de l'alcool butylique normal conduit à l'oxyde de phényle et butyle P. E. = 93° sous 12 mm.; on peut déceler la formation, au cours de la réaction, de petites quantités de chlorure et d'oxyde de n-butyle.

Les chlorosulfates de crésyle, o-chlorophényle, gaïacyle, p-nitrophényle, donnent avec les alcoolates toute une gamme d'éthers; nous avons préparé les termes suivants:

oxyde d'éthyle et de p-crésyle: $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ P. E. = 187°

oxyde d'éthyle et de m-crésyle: $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ P. E. = 190°

vératrol: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ P. E. = 205°

oxyde d'éthyle et de gaïacyle: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$ P. E. = 208°

o-chlorophénétol: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ P. E. = 207°

p-nitrophénétol: $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ P. F. = 57°

Chlorosulfate d'éthyle, phénol et pyridine.

1) 9,5 g. de phénol sont dissous dans 8 g. de pyridine, et additionnés de 15 g. de chlorosulfate d'éthyle; il se produit une réaction extrêmement vive avec ébullition et départ de chlorure d'éthyle. Après 3 heures de chauffage à 140°, il reste un liquide visqueux, complètement soluble dans l'eau. La solution aqueuse, qui libère du chlorure d'éthyle, est traitée par 12 g. de baryte pulvérisée et chauffée au bain-marie jusqu'à disparition de l'odeur de la pyridine. L'excès de baryte ayant été précipité sous la forme de carbonate, le liquide résiduaire est concentré jusqu'à cristallisation. Les fines aiguilles essorées sont constituées par le sel de baryum de l'acide p-phénolsulfonique.

2) En effectuant la même réaction à 80-90°, on retrouve dans la solution aqueuse neutralisée à la potasse, principalement du phénylsulfate de potassium, facile à reconnaître par sa scission en milieu acide, en phénol et bisulfate.

Chlorosulfate de phényle, alcool éthylique et pyridine.

On additionne 10 g. de chlorosulfate de phényle à un mélange de 2,5 g. d'alcool éthylique absolu et 8 g. de pyridine. Le liquide se colore petit à petit en jaune, puis en orangé, en même temps que la température s'élève à 60-65°. On chauffe alors en tube scellé à 140° pendant 2 heures. Le liquide visqueux résultant est refroidi, il s'en dégage petit à petit du chlorure d'éthyle, et on ne remarque pas la présence d'anhydride sulfureux. On reprend au benzène en présence d'acide chlorhydrique dilué; la solution benzénique renferme de petites quantités de phénol alors qu'on retrouve dans la solution aqueuse de l'acide phénolsulfonique et de l'N-chloréthylpyridine.

II. — Action des phénols et phénates sur les chlorosulfates d'aryle

Sulfate neutre de phényle



19,2 g. de chlorosulfate de phényle (1 mol.g.) sont additionnés à une solution de 11,7 g. de phénol (1/8 mol.g.) dans 15,8 g. de pyridine (1/5 mol.g.). Le tout, chauffé en tube scellé pendant 1 à 2 heures à 120°, se transforme en un liquide visqueux rouge rubis, qu'on verse après refroidissement dans le benzène. On lave à l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer les produits pyridiques, puis à la soude caustique, pour dissoudre le phénol non transformé. La solution benzénique, desséchée et décolorée par le noir animal, est distillée sous vide. A 144-146° sous 1 mm. (183-185° sous 12 mm.) passent 21 g. d'un liquide huileux, légèrement verdâtre, dont la composition centésimale répond à la formule $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}_2$, soit à l'ester sulfurique neutre du phénol.

Analyse:

Subs. 0,247 g. — BaSO_4 , 0,232 g., soit 12,91 % S
0,078 g. — CO_2 , 0,163 g. — H_2O , 0,028 g.,
soit 57,02 % C et 3,9 % H

calculé pour $\text{SO}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$: 12,8 % S, 57,6 % C et 4 % H

Sulfate de p-crésyle



On fait réagir le chlorosulfate de p-crésyle sur le p-cré-

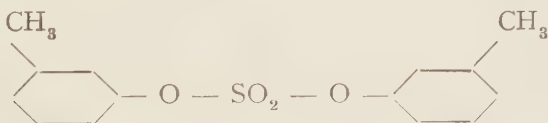
sol en milieu de pyridine, dans les conditions décrites précédemment. La solution benzénique du liquide résultant est débarrassée de composés phénoliques et pyridiniques, puis concentrée sous vide; il reste une masse cristalline, brune, souillée par un produit huileux; une prise d'essai, essuyée entre deux papiers-filtres, fond à 53-54°. Après trois cristallisations de l'alcool éthylique, en présence de noir animal, on sépare un composé se présentant sous forme de paillettes brillantes, incolores et inodores, fondant à 64-65° et dont la composition centésimale répond au sulfate neutre de p-crésyle:

Analyse:

Subs. 0,286 g. — BaSO₄, 0,238 g., soit 11,47 % S
 0,057 g. — CO₂, 0,125 g. — H₂O, 0,025 g.,
 soit 59,92 % C et 4,9 % H
 calculé pour SO₄(C₆H₄CH₃)₂: 11,51 % S — 60,43 % C
 et 5,03 % H.

Le sulfate de p-crésyle se forme avec un rendement voisin de 75 %. La solution-mère résultant de la séparation contient un produit à odeur de géranium qui, après une délicate purification, se prend en une masse exempte de soufre et fondant à 48°; il s'agit de l'oxyde de p-crésyle CH₃C₆H₄OC₆H₄CH₃.

Sulfate de m-crésyle



Par simple contact du chlorosulfate de m-crésyle avec la solution pyridinique de m-crésol, on observe une élévation

de température de 45° et l'apparition d'une coloration orangée. On chauffe pendant 3 heures à 100°, puis on soumet aux traitements décrits pour le sulfate de p-crésyle. On obtient ainsi un composé cristallisé en fines paillettes incolores, insolubles dans l'eau, exemptes de chlore, contenant du soufre et fondant à 58°5.

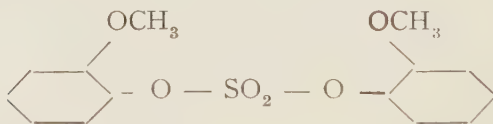
Analyse:

Subs. 0,273 g. — BaSO₄, 0,231 g., soit 11,6 % S
 0,066 g. — CO₂, 0,145 g. — H₂O, 0,029 g.,
 soit 60,15 % C et 4,9 % H

calculé pour SO₄(C₆H₄CH₃)₂: 11,51 % S — 60,43 % C
 et 5,03 % H

Il s'agit donc bien du sulfate neutre de m-crésyle. Les caractéristiques de cet ester sont très différentes de celles qui lui ont été attribuées par d'autres auteurs (99): fusion à 109° et solubilité dans l'eau.

Sulfate de gaïacyle



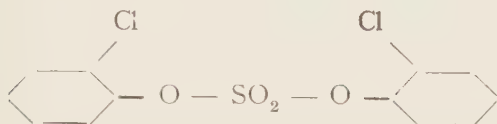
La condensation entre chlorosulfate de gaïacyle et gaïacol, en présence de pyridine, s'effectue aux environs de 110°. Elle donne naissance à un ester incolore et inodore fondant à 54°.

Analyse:

Subs. 0,314 g. — BaSO₄, 0,238 g., soit 10,41 % S

calculé pour SO₄(C₆H₄OCH₃)₂: 10,32 % S

Sulfate d'o-chlorophényle



La condensation entre chlorosulfate d'o-chlorophényle et o-chlorophénol, en présence de pyridine, comporte un chauffage pendant 2 heures à 130°. La purification de l'ester, très soluble, est assez délicate, elle permet d'obtenir un produit incolore et inodore fondant à 74-75°.

Analyse:

Subs. 0,316 g. — BaSO₄, 0,237 g., soit 9,98 % S

0,326 g. — AgCl , 0,294 g., soit 22,98 % Cl

calculé pour SO₄(C₆H₄Cl)₂: 10,03 % S et 22,26 % Cl.

Sulfate de p-nitrophényle



On introduit 15 g. de chlorosulfate de p-nitrophényle dans une solution de 12 g. de p-nitrophénol dans 11 g. de pyridine. Le liquide orangé rouge ainsi obtenu, après chauffage pendant 2 deux heures à 125-130°, est transformé en un produit solide, rouge, qu'on traite par de l'alcool éthylique bouillant. On élimine ainsi le chlorhydrate de pyridine, le p-nitrophénol et la pyridine en excès, ainsi que des produits colorés. La partie non dissoute est constituée par 19 g. d'une matière légèrement teintée de beige, fondant à 163°.

Après cristallisation de l'acide acétique glacial, en présence de noir animal, il reste des paillettes incolores con-

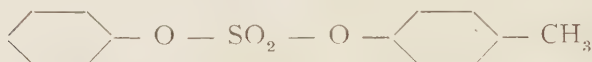
tenant du soufre et de l'azote, exemptes de chlore, fusibles à 166-167° :

Analyse :

Subs. 8,728 mg. — N₂, 0,64 cm³ à 20° sous 750 mm.,
soit 8,45 % N
0,254 g. — BaSO₄, 0,171 g., soit 9,26 %
calculé pour SO₄(C₆H₄NO₂)₂ : 8,23 % N et 9,41 % S.

Le sulfate de p-nitrophényle se forme avec un rendement de 90 % par rapport au chlorosulfate mis en œuvre. Cet ester est presque insoluble dans l'alcool éthylique, même à l'ébullition ; il est peu soluble dans le benzène à froid, mais il se dissout à chaud dans le benzène et l'acide acétique glacial.

Sulfate mixte de phényle et de p-crésyle



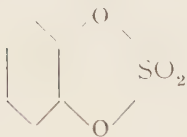
On condense, soit chlorosulfate de phényle et p-crésol, soit chlorosulfate de p-crésyle et phénol en milieu de pyridine à 120°-125°. Après les séparations habituelles, on obtient un produit très soluble dans le benzène et même dans l'alcool éthylique où il cristallise difficilement, en paillettes incolores, fusibles à 57°.

Analyse :

Subs. 0,236 g. — BaSO₄, 0,217 g., soit 12,65 % S
0,068 g. — CO₂, 0,146 g. — H₂O, 0,027 g., soit
58,78 % C et 4,41 % H

calculé pour $\text{SO}_4 \begin{matrix} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \end{matrix}$: 12,12 % S, 59,09 % C
et 4,54 % H.

III. — Sulfate d'o-phénylène ou sulfurylpyrocatéchine



1) Une solution benzénique de 12 g. de chlorosulfate d'o-oxyphényle est chauffée à reflux avec 5 g. de pyridine; après une demi-heure d'ébullition, on reprend à l'eau froide puis à l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer toute la pyridine, on termine par un lavage à l'eau, on dessèche et on évacue le benzène; il reste un produit huileux, exempt de chlore mais contenant du soufre qui, à la longue, se prend en une masse fusible à 42-43°. Purifié par distillation sous un vide de 1 mm., le produit passe à 104°. Par refroidissement, il se prend en longues aiguilles incolores dont l'odeur rappelle celle du gäïacol et qui fondent à 47°.

Analyse:

Sub. 0,104 g. — BaSO₄, 0,142 g., soit 18,75 % S

0,061 g. — CO₂, 0,093 g. — H₂O, 0,014 g., soit
41,48 % C et 2,05 % H

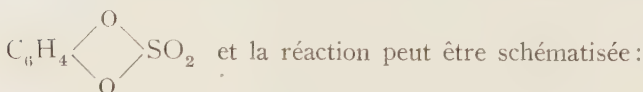
calculé pour SO₄C₆H₄ : 18,6 % S, 41,86 % C et
2,32 % H.

P M. déterminé par la méthode de RAST: 168.

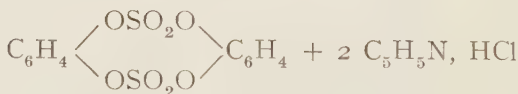
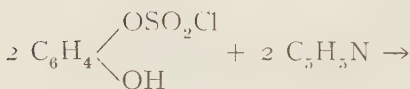
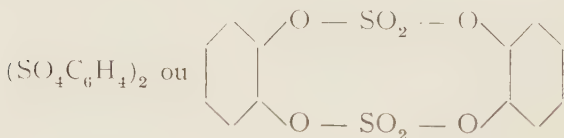
P. M. calculé pour (SO₄C₆H₄)₁ = 172.

Les teneurs en soufre, carbone et hydrogène correspondent à un composé de la forme (SO₄C₆H₄)_x, donc à un sulfate de phénylène; le poids moléculaire étant celui du

terme le plus simple $(\text{SO}_4\text{C}_6\text{H}_4)_1$, le sulfate d'o-phénylène ou sulfurylpyrocatechine, répond à la formule



La formation d'un polymère tel que, par exemple, le dimère



paraît exclue dans ces conditions :

Saponification par l'acide chlorhydrique.

0,432 g. de sulfate d'o-phénylène sont chauffés à ébullition à reflux avec 20 cm³ d'acide chlorhydrique 10 %, jusqu'à disparition de l'odeur caractéristique de l'ester, soit pendant environ 20 minutes.

On dose alors l'acide sulfurique :

H_2SO_4 trouvé, 0,237 g. H_2SO_4 calculé, 0,246 g.

Action de l'ammoniac et des amines.

Ammoniac: On fait passer un courant d'ammoniac desséché dans une solution benzénique de sulfate d'o-phénylène, portée à une température de 50-60°. Il se dépose à la longue un produit brunâtre, très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Il s'agit de l'aminosulfonamide ou

sulfamide $\text{SO}_2 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$. En effet, après plusieurs lavages

au benzène pour éliminer les dernières traces de pyrocatechine, puis une cristallisation de l'acétate d'éthyle, on isole un produit ambré, inorganique, présentant toutes les propriétés de la sulfamide: il fond à 91-92° et se décompose par chauffage à sec avec dégagement d'ammoniac; son sel d'argent, blanc, préparé en milieu neutre, est très soluble dans les acides dilués.

Benzylamine: On chauffe en milieu de toluène à ébullition, 8,6 g. de sulfurylpyrocatechine (1/20 mol-g.) et 17,7 g. de benzylamine (1/10 mol-g.); il apparaît petit à petit environ 12 g. d'un produit cristallisé en paillettes brillantes, contenant du soufre et de l'azote, fondant à 181°. Un essai de mélange prouve qu'il s'agit de la benzyl-

amino-benzylsulfonamide $\text{SO}_2 \begin{array}{l} \text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ décrite

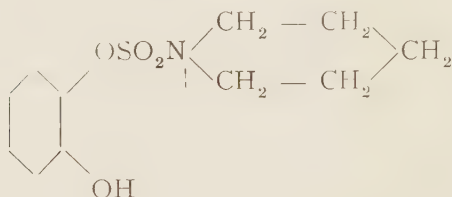
précédemment (a).

Pipéridine: On chauffe à ébullition et à reflux pendant 10 minutes, une solution benzénique de sulfate d'o-phényl-

(a) voir page 90.

lène additionnée d'une quantité équimoléculaire de pipéridine. Après lavage à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau, la solution desséchée est concentrée; il se sépare un produit fusible, après cristallisation, à 101°, contenant du soufre et de l'azote mais différent de la sulfopipéridide P. F. = 92.

Ce produit est soluble dans les alcalis dilués à température ordinaire, en donnant des solutions d'où il est reprécipité par les acides. Il s'agit de l'ester phénylique o-hydroxylé de l'acide pipéridine sulfamique:



Analyse:

Subs. 7,802 mg. — N₂, 0,37 cm³ à 22° sous 738 mm.,
soit 5,42 % N

0,319 g. — BaSO₄, 0,287 g., soit 12,36 % S

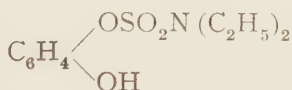
calculé pour HOC₆H₄OSO₂NC₅H₁₀ : 5,447 % N et
12,45 % S.

Cette constitution est encore confirmée par le fait que nous avons obtenu le même produit par une voie différente comportant l'action d'N-chlorosulfonylpipéridine sur la pyrocatéchine monosodée.

La pyrocatéchine monosodée, préparée à partir de 5,5 g. de pyrocatéchine, est mise en suspension dans le benzène et additionnée de 10 g. d'N-chlorosulfonylpipéridine. On chauffe à ébullition pendant 1 heure 1/2 puis on lave à l'eau, sèche et soumet à la distillation pour éliminer le dérivé chlorosulfonylé non transformé. Il reste un produit

gris fondant à 90-91°. Après dissolution dans la soude caustique diluée, filtration et précipitation par acidification du filtrat, on isole 9 g. d'un composé fusible à 100-101°, identique avec l'ester décrit précédemment.

Diéthylamine: Lorsqu'on met en contact du sulfate d'o-phénylène et des solutions benzéniques de diéthylamine en excès par rapport à la quantité équimoléculaire, il se produit immédiatement un échauffement et il apparaît une coloration rouge. Après lavage à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau et évacuation du benzène, il reste une substance huileuse, soluble dans les alcalis, qui subit une légère décomposition par distillation. Il ne s'agit pas de la diéthylaminodiéthylsulfonamide $\text{SO}_2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, mais de l'ester phénylique o-hydroxylé de l'acide diéthylamino-sulfamique



en effet, ce composé a pu être obtenu par action d'N-chlorosulfonyldiéthylamine sur la pyrocatechine monosodée.

Aniline: 1) Après 10 heures de chauffage à reflux d'une solution benzénique de sulfate d'o-phénylène et d'aniline, on retrouve le sulfate d'o-phénylène mis en jeu.

2) En chauffant en milieu d'aniline, à ébullition pendant une heure, on isole, après élimination de l'aniline en excès, une poudre brun rouge, insoluble dans l'eau et dans les acides dilués, mais soluble dans l'acide sulfurique concentré en donnant un liquide bleu violacé.

Cette poudre, cristallise de l'acide acétique glacial en paillettes rouge rubis P. F. = 231, elle renferme de l'azote mais elle est exempte de soufre.

IV. — Essais de synthèse des sulfates neutres d'aryle et d'arylène

1) SULFITE DE PHÉNYLE ET CHLOROSULFATE DE PHÉNYLE.

On chauffe pendant 15 heures à 140-160°, 1/20 mol.-g. de chlorosulfate de phényle et environ 2/10 mol.-g. de sulfite de phényle, en présence de traces de chlorure de zinc. Il se produit un dégagement d'anhydride sulfureux et de gaz chlorhydrique et on trouve, en fin d'opération, une matière résineuse rouge-foncé qui, au contact d'eau, libère encore de l'anhydride sulfureux et du gaz chlorhydrique. Elle renferme du chlorosulfite de phényle qu'on peut séparer par fractionnement sous vide. On reprend la masse restante à l'acide sulfurique concentré pour détruire le sulfite de phényle, puis on dilue à l'eau et reprend au benzène. La solution benzénique, après lavage à l'alcali, est concentrée: elle ne renferme pas trace de sulfate neutre d'aryle. De même, l'oxydation du sulfite neutre de p-crésyle par le chlorosulfate de p-crésyle ne conduit pas au sulfate neutre correspondant.

2) SULFITE D'O-PHÉNYLÈNE ET OXYDANTS.

Le sulfite d'o-phénylène est préparé par la méthode d'ANSCHUTZ et POSTH (108), c'est-à-dire en chauffant en milieu benzénique à ébullition des quantités équimoléculaires de pyrocatechine et de chlorure de thionyle, jusqu'à cessation de dégagement de gaz chlorhydrique. Ce sulfite est un liquide incolore, lacrymogène, bouillant à 84° sous 12 mm.

Action de l'anhydride sélénieux.

On chauffe à ébullition une solution benzénique de 10 g. de sulfite de pyrocatechine additionnée de 4 g. d'anhydride

sélénieux ; il apparaît petit à petit du sélénium rouge mais, après 30 heures, l'odeur caractéristique du sulfite de phényle persiste et on constate qu'il ne s'est pas formé de sulfate d'o-phénylène. Il en est encore de même lorsqu'on chauffe le sulfate d'o-phénylène additionné d'anhydride sélénieux, en l'absence de diluant, à 120° pendant 6 heures.

Action de l'ozone.

On fait passer un lent courant d'oxygène, dans une solution de 2 % de sulfite de phénylène dans le tétrachlorure de carbone desséché, à température ordinaire. Il se sépare, après un certain temps, une matière collante brune, soluble dans l'eau et qui se décompose à l'air en libérant de l'oxygène. La solution résiduaire renferme du sulfite d'o-phénylène non transformé, exempt de sulfate. L'action de l'ozone conduit donc aux produits habituels de destruction du noyau benzénique sans qu'on puisse déceler la formation de sulfate d'o-phénylène qui, pourtant, pourrait être un terme intermédiaire résultant d'une oxydation du groupe thionyle du sulfite, avant l'action de l'ozone sur les doubles liaisons du cycle benzénique.

CHAPITRE IV.

Action du chlorure de sulfuryle sur les mercaptans et mercaptides

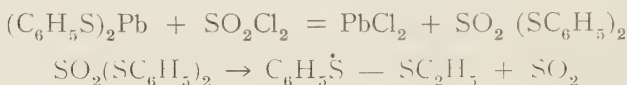
Nous avons indiqué dans les chapitres précédents comment les propriétés du chlorure de sulfuryle ont été mises à profit pour préparer des composés possédant un groupe chlorosulfonyle relié à un atome d'oxygène de phénols; nous avons rappelé l'existence d'autres composés, où ce groupe est supporté par un atome de carbone ou d'azote. On ne connaît pas jusqu'à présent de corps où le radical $\text{—SO}_2\text{Cl}$ est attaché à un atome de soufre, comme ce serait le cas par exemple dans les chlorures des acides thiosulfuriques $\text{RS — SO}_2\text{Cl}$.

C'est ce qui nous a incité à essayer de préparer ces dérivés, et ainsi à examiner l'attitude du chlorure de sulfuryle vis-à-vis des mercaptans et mercaptides aromatiques et aliphatiques; nous avons été amené par la suite à tenter d'obtenir des esters neutres de l'acide thiosulfurique.

I. — Dans la série aromatique, on a décrit depuis longtemps divers thiosulfates complexes (113), mais c'est récemment seulement que BAUMGARTEN (114) a obtenu le terme le plus simple, l'acide phénylthiosulfurique et ses sels, par sulfonation du thiophénol au moyen d'anhydrosulfate de pyridine.

Le chlorure correspondant $C_6H_5S - SO_2Cl$, ne pouvant être préparé par l'action, même ménagée, de pentachlorure de phosphore sur les phénylthiosulfates, nous avons entrepris l'étude des réactions entre thiophénols et chlorure de sulfuryle.

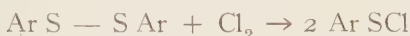
JONES et TASKER (115), en étendant à la série aromatique des expériences effectuées par COURANT et RICHTER (116), puis HOLMBERG (117) sur les alcoylmercaptans, obtinrent par action du chlorure de sulfuryle sur le thiophénol ou sur son sel de plomb, uniquement du disulfure de phényle. Comme, au cours de cette opération, le milieu se colore en orangé-rouge, ils admettent la formation intermédiaire de dithiosulfate de phényle instable :



Nous avons repris ces expériences en opérant sur le thiophénate de sodium en milieu anhydre et à des températures comprises entre -15° et -10° , de manière à augmenter la réactivité du groupe thiol, tout en restreignant les phénomènes d'oxydation auxquels les mercaptans sont extrêmement sensibles.

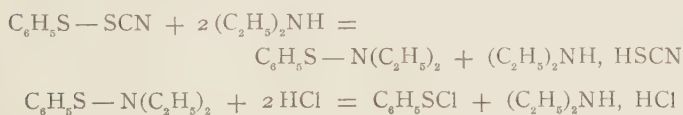
Au cours d'une première série d'essais, nous avons mis en jeu des quantités équimoléculaires de thiophénate et de chlorure de sulfuryle, en introduisant le thiophénate en suspension dans le tétrachlorure de carbone, dans le chlorure de sulfuryle refroidi. Il se forme dans ces conditions, à côté de disulfure de phényle, le chlorure de phénylsoufre dérivant de l'acide phénysulfénique hypothétique C_6H_5SOH . Ce chlorure est le représentant le plus simple de la classe des chlorures d'arylsoufre découverts par ZINCKE (118) et qui prennent naissance lors de l'action

du chlore sur les thiophénols ou leurs éthers benzyliques ; le processus serait le suivant :



On conçoit par suite que la formation de chlorure d'arylsoufre n'est possible que lorsque le pont sulfuré est plus sensible à l'attaque du chlore que le noyau aromatique ; effectivement, la méthode s'applique à tous les disulfures dont les noyaux aromatiques sont relativement difficiles à chlorer comme ceux qui, par exemple, renferment déjà des atomes de chlore ou des groupes nitro. Si ce n'est pas le cas, il y a intérêt à limiter autant que possible la réaction à sa première phase en introduisant non plus le chlore dans le thiophénol, mais le thiophénol dans une solution de chlore en excès. C'est précisément le tour de main qui a permis à LECHER et HOLZSCHNEIDER (119) de préparer le chlorure de phénylsoufre (a), qu'on ne peut pas isoler en inversant l'ordre des opérations (120), et c'est vraisemblablement encore à la même réaction qu'on doit attribuer la formation de chlorure de phénylsoufre dans nos essais, où le chlorure de sulfuryle est toujours en excès. Le thiophénate étant un actif preneur de chlore, il y a déplacement de l'équilibre de dissociation du chlorure de sulfuryle qui agit dans ces conditions, même à basse température, uniquement comme chlorurant. Nous pensons pouvoir écarter l'hypo-

(a) Les mêmes auteurs avaient réussi, précédemment, à préparer le chlorure de phénylsoufre par une voie détournée :



thèse de la formation intermédiaire de chlorure de l'acide phénylthiosulfurique $C_6H_5S - SO_2Cl$, instable, décomposé au fur et à mesure qu'il apparaît,



aucun argument ne venant appuyer cette façon de voir.

Dans une nouvelle série d'essais, nous avons fait agir le chlorure de sulfuryle sur des suspensions refroidies de thiophénates, à raison de deux molécules de ces derniers par molécule de chlorure de sulfuryle engagé. Nos résultats, dans ce cas, sont analogues à ceux qui ont été obtenus par JONES et TASKER (115) avec le thiophénol libre ou avec son sel de plomb; on ne trouve, en effet, en fin de réaction, que du disulfure de phényle. La coloration orangée, qui apparaît lors de l'introduction de chlorure de sulfuryle et que les auteurs précédents attribuent à la formation de dithiosulfate de phényle, doit plutôt être mise en relation avec la présence momentanée de chlorure de phénylsoufre, transformé en disulfure par le thiophénate en excès.

En résumé, le chlorure de sulfuryle paraît se comporter uniquement comme un agent chlorurant, dans son action sur les thiophénols et thiophénates.

II. — Dans la série aliphatique, les sels des acides thiosulfuriques $RS-SO_3Me$ se préparent sans difficulté par action de thiosulfate de sodium, soit sur les bromures d'alcyle (121), soit sur les mercaptides en présence d'iode (122). Divers auteurs (123) ont examiné l'action du pentachlorure de phosphore sur l'un de ces esters, l'éthylthiosulfate de sodium et ont conclu à la formation d'un chlorure d'acide, trop instable pour être isolé:

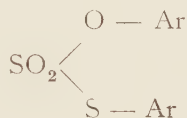


Pour vérifier cette assertion nous avons soumis le dérivé sodé de l'éthylmercaptan à l'action du chlorure de sulfuryle en excès, à basse température; nous avons obtenu, à côté de disulfure d'éthyle, un liquide orangé-rouge, non distillable qui, par saponification ménagée, conduit à l'éthylthiosulfate de sodium.

Le liquide en question est donc bien le chlorure de l'acide éthylthiosulfurique, souillé par ses produits de décomposition.

Lorsqu'on inverse l'ordre des opérations, dans la réaction précédente, en introduisant le chlorure de sulfuryle dans une suspension de mercaptide en excès, on n'obtient, conformément aux résultats de COURANT et RICHTER (116), que du disulfure d'éthyle.

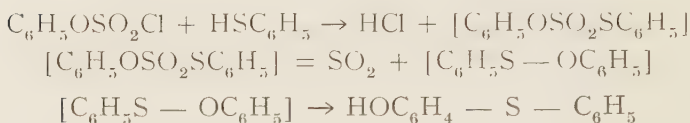
III. — Nous avons terminé nos essais de synthèse de dérivés organiques de l'acide thiosulfurique, en tentant de préparer les thiosulfates neutres d'aryle encore inconnus:



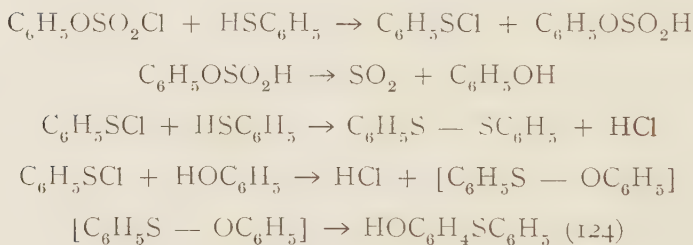
Nous avons examiné dans ce but, d'une part l'action des chlorosulfates d'aryle sur les mercaptans et d'autre part, celle des chlorures d'acides phénylsulféniques sur le phénylsulfite de sodium. Toutefois, nous n'avons pu aboutir aux esters cherchés; dans l'un et l'autre cas, il y a formation de disulfures et d'esters sulféniques ou de leurs produits d'isomérisation.

La première réaction, lorsqu'on met en jeu du chlorosulfate de phényle et, soit du thiophénate de sodium, soit du thiophénol en présence de pyridine, donne en effet, à côté de disulfure de phényle, le p-oxysulfure de phényle $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_5$. La présence de ce dernier composé

pourrait s'interpréter en admettant qu'il se forme intermédiairement du thiosulfate de phényle instable, décomposé en anhydride sulfureux et ester phénylique de l'acide phénylsulfénique, lui-même isomérisé ultérieurement :



Il paraît toutefois plus vraisemblable de considérer que le chlorosulfate se comporte en premier lieu comme oxydant vis-à-vis du thiophénol, en donnant naissance à du chlorure de phénylsoufre susceptible de réagir, à la fois avec le thiophénol en formant du disulfure, et avec le phénol résultant de la réduction du chlorosulfate, en créant un ester sulfénique :

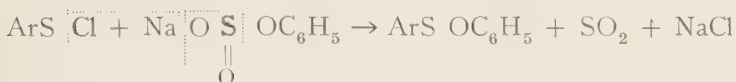


Quant à la réaction entre les chlorures d'arylsoufre et le phénylsulfite de sodium, elle semble pouvoir se prêter schématiquement à la formation de thiosulfate d'aryle :

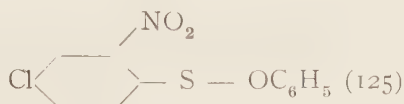


Par contre, en tenant compte de la constitution que nous

avons admise pour le phénylsulfite de sodium (a), elle doit conduire aux mêmes résultats que les essais précédents où chlorure d'arylsoufre et phénol prennent naissance en cours d'opération; c'est ce que nous avons donc vérifié expérimentalement :



L'ester sulfurique a pu être isolé dans le cas du chlorure de l'acide o-nitro p-chlorosulfénique,



alors qu'on obtient un produit d'isomérisation, le sulfure de p-oxydiphényle, en employant le chlorure de phénylsoufre.

(a) Voir page 25.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — Chlorure de sulfuryle et thiophénate de sodium

A 11 g. de thiophénol dissous dans 100 cm³ de toluène desséché, on ajoute une solution de 6 g. d'éthylate de sodium dans 20 cm³ d'alcool éthylique. On évacue le solvant sous pression réduite, puis on reprend le produit sec au toluène et on distille à nouveau pour entraîner l'alcool qui peut être retenu et le thiophénol en léger excès. On termine en maintenant le résidu, à 90° sous 13 mm. pendant un certain temps.

1) Une suspension de thiophénate de sodium dans le tétrachlorure de carbone desséché, est introduite par petites portions dans une solution de chlorure de sulfuryle dans le tétrachlorure de carbone; on emploie un léger excès de chlorure de sulfuryle par rapport à la quantité équimoléculaire correspondant au thiophénate engagé. Le mélange en réaction est énergiquement agité et sa température est maintenue aux environs de — 10°. Il apparaît immédiatement une coloration orangée et il y a départ d'anhydride sulfureux. On continue à agiter environ 1 heure après la fin de l'introduction de la suspension de thiophénate, puis on filtre rapidement. Le résidu, lavé plusieurs fois au tétrachlorure de carbone, se présente sous la forme d'une poudre incolore, constituée par du chlorure de sodium et du thiophénate inaltéré. Le filtrat est soumis à une distillation sous vide à 15-20° pour évacuer le solvant et le chlorure de sulfuryle en excès; en continuant l'opération sous 13 mm., on recueille tout d'abord à 77-79° un liquide rouge puis, aux environs de 125°, une très petite fraction

d'un produit huileux légèrement jaune, enfin il passe vers 185° un corps qui cristallise déjà dans le tube d'évacuation du ballon à distiller. Ce dernier composé est exempt de chlore, il fond à 61°, c'est le disulfure de phényle :

Analyse:

Subs. 0,228 g. BaSO_4 , 0,850 g., soit 29,21 % S
calculé pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{S} - \text{SC}_6\text{H}_5$: 29,35 % S

Le liquide rouge distillant à 77-79° fume à l'air, son odeur rappelle à la fois celle du chlorure de soufre et du thiophénol. L'analyse qualitative y décèle d'ailleurs du chlore et du soufre. Lorsqu'il est mis au contact d'acide sulfurique concentré, il y a dégagement de gaz chlorhydrique et il apparaît en chauffant la coloration violette caractéristique pour la formation de thianthrène (127). L'hydrolyse donne de l'acide chlorhydrique et, entre autres, le disulfure de phényle qui se présente sous forme d'aiguilles blanches. En introduisant du thiophénate de sodium ou du thiophénol dans le liquide examiné, on obtient également du disulfure de phényle. De même, le thio-p-crésol conduit au sulfure de phényle et de tolyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{S} - \text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$; ces réactions s'effectuant sans dégagement d'anhydride sulfureux, on doit admettre que le liquide rouge distillant à 77-79° sous 13 mm. est, non pas le chlorure de l'acide phénylthiosulfurique $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{SO}_2\text{Cl}$ mais le chlorure de l'acide phénylsulfénique ou chlorure de phénylsoufre $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$:

Analyse:

Subs. 0,314 g. — BaSO_4 , 0,513 g., soit 22,41 % S
0,286 g. — AgCl , 0,281 g., soit 24,34 % Cl
calculé pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$: 22,18% S et 24,53 % Cl
calculé pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{S} - \text{SO}_2\text{Cl}$: 30,69 % S et 17,02 % Cl

Nous avons par ailleurs confirmé l'identité de notre produit en le soumettant à l'action de la diéthylamine et de l'aniline qui, à froid déjà, en milieu benzénique anhydre, donnent naissance respectivement à la diéthylamide $C_6H_5S-N(C_2H_5)_2$ (119), liquide à odeur pénétrante distillant à 81° sous 1 mm., et à l'anilide de l'acide phénylsulfénique $C_6H_5S-NHC_6H_5$, P. F. = 53° .

Le chlorure de phénylsoufre est un composé peu stable; il subit une autodécomposition avec approfondissement de sa coloration et mise en liberté d'acide chlorhydrique. La pression devient telle, après un certain temps de conservation à température ordinaire, qu'il y a fréquemment éclatement des éprouvettes scellées qui le renferment.

Le corps huileux constituant la petite fraction qui passe après le chlorure de phénylsoufre, lors de la distillation du liquide provenant de l'action du thiophénate de sodium sur le chlorure de sulfuryle, renferme du soufre et du chlore. Conservé en récipient ouvert, il se trouble après un certain temps. Chauffé, il dégage des vapeurs extrêmement piquantes. L'acide sulfurique concentré provoque un départ d'acide chlorhydrique en même temps qu'apparaît la coloration violette des solutions sulfuriques de thianthrène. Toutefois les dosages de chlore et de soufre ne correspondent pas à un composé défini.

2) On introduit goutte à goutte 1/10 mol-g. de chlorure de sulfuryle, dans une suspension bien agitée et maintenue à -10° , de 2/10 mol-g. de thiophénate de sodium dans le tétrachlorure de carbone. Il apparaît immédiatement une coloration orangée qui s'affaiblit progressivement; on trouve finalement après filtration, un liquide incolore dégageant de l'anhydride sulfureux et renfermant uniquement du disulfure de phényle.

II. — Chlorure de sulfuryle et éthylmercaptide de sodium (128)

On prépare l'éthylmercaptide par action de sodium finement divisé sur une solution étherée anhydre, très diluée, de mercaptan éthylique, maintenue à ébullition.

Une suspension d'éthylmercaptide de sodium dans le tétrachlorure de carbone est introduite progressivement dans une solution de chlorure de sulfuryle dans le même solvant; on emploie un léger excès de chlorure de sulfuryle par rapport à la quantité équimoléculaire correspondante au thiophénate mis en œuvre. Le mélange en réaction est agité et maintenu aux environs de -10° pendant 3 heures, après quoi on filtre. Le résidu renferme encore, à côté de chlorure de sodium, du mercaptide non transformé. Le filtrat, jaune-orangé, est concentré et distillé sous vide. Il passe vers 56° sous 14 mm., un produit incolore exempt de chlore, c'est du disulfure d'éthyle. Il reste alors un liquide orangé-rouge, d'odeur extrêmement piquante, qui perd de l'anhydride sulfureux et de l'acide chlorhydrique lorsqu'on essaie de poursuivre la distillation. Ce liquide fume à l'air; au contact de soude caustique, il réagit vivement avec régénération de mercaptide et formation de disulfure. En saponifiant par contre au moyen d'une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à $50-60^{\circ}$ on obtient, à côté du disulfure, un liquide dont on peut séparer par concentration sous vide un produit amorphe. Ce produit, après deux cristallisations de l'alcool à 90° , se présente sous la forme de longues aiguilles solubles dans l'eau donnant par distillation sèche du disulfure d'éthyle; il est détruit par l'acide sulfurique dilué avec mise en liberté de mercaptan, disulfure d'éthyle et anhydride sulfureux, on peut donc en conclure qu'il s'agit de l'éthylthiosulfate de sodium :

Analyse:

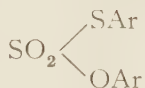
Subs. 0,267 g. — BaSO_4 , 0,765 g., soit 39,33 % S

0,348 g. — Na_2SO_4 , 0,149 g., soit 13,82 % Na

calculé pour $\text{C}_2\text{H}_5\text{S} - \text{SO}_3\text{Na}$: 39,02 % S et 14,02 Na

Par suite, le liquide huileux qui lui a donné naissance est le chlorure de l'acide éthylthiosulfurique $\text{C}_2\text{H}_5\text{S} - \text{SO}_2\text{Cl}$.

III. — Essais de synthèse des thiosulfates d'aryle



A. — Chlorosulfate de phényle et thiophénol ou thiophénate.

1) 10 g. de chlorosulfate de phényle sont mis en contact avec une solution de 8 gr. de thiophénol dans 8 g. de pyridine; il se produit immédiatement une réaction vive qui porte la pyridine à l'ébullition. Le liquide sirupeux, jaune, ainsi obtenu, est chauffé pendant 2 heures à 100-110°; il est ensuite repris au benzène, lavé à l'eau, à la soude caustique diluée puis à l'acide chlorhydrique. L'extrait benzénique renferme près de 5 g. de disulfure de phényle. Par acidification de la solution alcaline, il se sépare une matière huileuse rouge à odeur phénolique qui ne se prête pas à un fractionnement; on la traite alors par le sulfate de méthyle en milieu alcalin. La distillation du produit de méthylation donne à côté d'anisol, environ 1,6 g. d'un liquide passant à 183-186° sous 12 mm. Il s'agit du sulfure de phényle p-méthoxylé $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_5$, obtenu en premier lieu par HINSBERG (129) lors de l'estérification des

produits résultant de l'action du phénol sur l'acide phénylsulfinique. Par suite, l'huile phénolique soumise à la méthylation contenait du p-oxysulfure de phényle $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_5$.

2) On obtient les mêmes résultats en effectuant la réaction précédente en milieu benzénique à -15° , ou encore en remplaçant thiophénol et pyridine par du thiophénate de sodium.

B) *Chlorures d'acides sulféniques et phénylfite de sodium.*

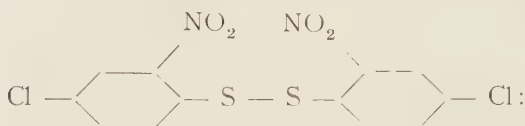
1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$ et $\text{NaSO}_2\text{OC}_6\text{H}_5$.

On met en contact une solution de chlorure de l'acide phénylsulfinique dans le tétrachlorure de carbone, avec du phénylsulfite de sodium. A température ordinaire, on ne constate pas de réaction; par contre, en chauffant, on remarque un départ d'anhydride sulfureux; on maintient alors à ébullition à reflux jusqu'à cessation de tout dégagement gazeux.

Après filtration et concentration du filtrat, il reste un liquide huileux à odeur phénolique et sulfurée qui abandonne par refroidissement, du disulfure de phényle. Le résidu est repris au benzène, on lave cette solution à la soude caustique diluée pour séparer les produits phénoliques. L'extrait benzénique ne renferme que de petites quantités de disulfure qui était resté dissous lors de la cristallisation fractionnée. On sépare les produits phénoliques de la solution alcaline, par acidification et on soumet l'huile jaunepaille ainsi obtenue à la méthylation. Le fractionnement du mélange résultant donne, à côté de phénétol, du sulfure de phényle p-méthoxylé $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_5$.

2)  NO_2
2) Cl  SCl et $\text{NaSO}_2\text{OC}_6\text{H}_5$.

On condense en milieu benzénique à reflux, 5,7 g. de chlorure de l'acide o-nitro-p-chlorophénylesulfénique avec 6 g. de phénylesulfite de sodium. Lorsque le dégagement d'anhydride sulfureux a cessé, on filtre et on additionne le filtrat de ligroïne légère; il se sépare aussitôt une masse huileuse qui, recristallisée de l'alcool ou du benzène fond à 212° , c'est le disulfure d'o-nitro-p-chlorophényle,

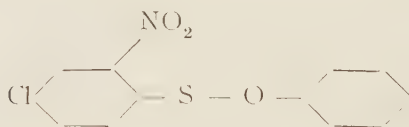


Analyse:

Subs. 0,331 g. — BaSO_4 , 0,406 g., soit 16,85 % S
 9,270 mg. — N_2 , 0,60 cm^3 à 21° sous 740 mm.,
 soit 7,36 % N

calculé pour $\text{ClNO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{S} \text{ SC}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{Cl}$: 16,97 % S
 et 7,42 % N.

Il reste en solution un produit qui, lors de la concentration, se sépare également sous forme d'un liquide huileux; ce liquide se prend partiellement en cristaux orangés, fusibles après cristallisation à $73-74^{\circ}$, il s'agit de l'ester phénolique de l'acide o-nitro-p-chlorophénylesulfénique (125).



Analyse:

Subs. 0,243 g. — BaSO_4 , 0,214 g., soit 12,08 % S
9,883 mg. — N_2 , 0,45 cm^3 à 19° sous 738 mm, soit
5,15 % N

calculé pour $\text{ClNO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SOCC}_6\text{H}_5$: 11,39 et 4,97 % N.

Cet ester est peu stable, fraîchement préparé il est incolore mais, conservé à l'air, il dégage une odeur phénolique de plus en plus marquée.



RÉSUMÉ

L'étude de l'aptitude réactionnelle du chlorure de sulfuryle vis-à-vis des phénols nous a conduit à la synthèse des chlorures des acides arylsulfuriques et à celle des sulfates neutres d'aryle. Les représentants de ces deux familles de composés étant inconnus jusqu'à présent, nos résultats constituent une contribution à la connaissance des esters de la chlorhydrine sulfurique et de l'acide sulfurique.

Des recherches semblables faites sur les thiophénols ont fourni une nouvelle méthode de synthèse des chlorures d'acides sulféniques.

I. — Dans un premier chapitre, nous avons examiné l'action du chlorure de sulfuryle sur les phénols et phénates et montré qu'en opérant à basse température en milieu anhydre, on peut obtenir les esters de la chlorhydrine sulfurique ou chlorosulfates d'aryle, en partant soit de phénate de sodium, soit de phénol en milieu de pyridine.

Ces chlorosulfates ne peuvent être préparés ni par chloruration des sels des acides correspondants ni, comme c'est le cas dans la série aliphatique, par action de chlore ou de chlorure de sulfuryle sur les sulfites neutres. Par contre, nous avons réussi encore à former des chlorosulfates en chlorant les sels de sodium des acides arylsulfureux. Ce dernier procédé s'applique également dans la série aliphatique aux sels des acides alcoylsulfureux; il permet par ailleurs de faire la synthèse du bromosulfate de phényle, inaccessible par toute autre voie, en remplaçant dans la première réaction, le chlore par du brome.

II. — Le second chapitre est consacré à l'étude de certains aspects de la réactivité des chlorosulfates d'aryle : résistance à la transposition en chlorures d'acides oxyarylsulfoniques, double décomposition donnant naissance avec les fluorures alcalins, aux fluorosulfates d'aryle, saponification régénérant les phénols en milieu acide et s'arrêtant, en milieu alcalin, aux sels des acides arylsulfuriques, puis, plus particulièrement, attitude vis-à-vis de l'ammoniac et des amines en milieu anhydre. Les chlorosulfates donnent avec les amines primaires aliphatiques et secondaires aliphatiques ou hétérocycliques, des amines N-chlorosulfonylées et des aminosulfonamides ; l'ammoniac, par contre, ne permet pas d'obtenir l'aminosulfonamide la plus simple ou sulfamide. Les amines primaires et secondaires aromatiques subissent des phénomènes d'oxydation ; quant aux amines tertiaires, elles engendrent des produits d'addition.

III. — Le troisième chapitre, qui complète le précédent, est réservé aux réactions entre les chlorosulfates d'une part et les alcools et phénols, d'autre part, ainsi qu'au comportement de certains composés qui en résultent.

Les alcoolates réagissent avec les chlorosulfates d'aryle en donnant naissance, entre autres, à des éthers phénoliques ; les alcools en présence de pyridine, mènent à des chlorures d'alcoyle et à des acides oxyarylsulfoniques mais, en aucun cas, on ne peut isoler les sulfates mixtes d'aryle et d'alcoyle.

Les phénols, par contre, en milieu de pyridine, permettent d'obtenir les sulfates neutres d'aryle ou esters aromatiques neutres de l'acide sulfurique. De même, le chlorosulfate d'o-oxyphényle conduit, au cours d'une réaction intramoléculaire, au sulfate neutre d'o-phénylène, premier terme de la série des sulfates d'arylène. Alors que les sulfates neutres d'aryle résistent à diverses interventions chimiques, le sulfate d'o-phénylène est scindé avec une ex-

trême facilité par les acides, les alcalis et par certaines amines; celles-ci donnent naissance, tantôt à des aminosulfonamides, tantôt à des esters sulfamiques.

IV. — Dans un quatrième chapitre, nous avons résumé nos essais relatifs à la préparation d'esters aromatiques de l'acide thiosulfurique. Nous avons montré tout d'abord que, dans la série aromatique, le chlorure de sulfuryle réagit avec les mercaptans en donnant, suivant les conditions opératoires, soit exclusivement des disulfures, soit des disulfures et des chlorures d'arylsoufre ou chlorures d'acides arylsulféniques. Dans la série aliphatique, les résultats sont très semblables, toutefois, au lieu d'obtenir des chlorures d'acides sulféniques, on aboutit aux chlorures des acides thiosulfuriques. Toutes nos tentatives en vue de faire la synthèse de thiosulfates d'aryle ont échoué; en particulier, la condensation des chlorosulfates et des mercaptans ou mercaptides ne donne que des disulfures et des esters sulféniques.

BIBLIOGRAPHIE

1. DENIVELLE (L.). — *Thèse*, Strasbourg, 1929.
BATTEGAY (M.) et DENIVELLE (L.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1930, t. 47, p. 606.
2. WILLIAMSON (R.). — *Jour. f. prak. Chem.*, 1862, t. 73, p. 73.
BEHREND (P.). — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1875, t. 8, p. 1004
3. MICHAELIS (A.). — *Jena Zeit.*, 1870, t. 6, p. 79.
MÜLLER (M.). — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1873, t. 6, p. 227.
4. REGNAULT (V.). — *C. R.*, 1839, t. 7, p. 895.
MICHAELIS (A.). — *Jena Zeit.*, 1870, t. 6, p. 296.
5. DURRANS (T.-H.). — *Jour. Chem. Soc. London*, 1922, t. 121, p. 44
6. Brev. allemand, 63.593 et 151.864.
7. TOHL (A.). et EBERHARD (O.). — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1893, t. 26, p. 2.490.
BOESEKEN (J.). — *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, 1911, t. 30, p. 381
8. ODDO (G.). — *Atti Lincei*, 1905, t. 14, p. 169.
CHERBULIEZ (E.) et SCHNAUDER (O.). — *Helv. Chim. Acta*, 1923, t. 6, p. 249.
9. BEHREND (R.). — *An. der Chem.*, 1884, t. 222, p. 118.
10. FRANCHIMONT (A.-P.-N.). — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1884, t. 4, p. 417.
11. WOHL (A.). — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1910, t. 43, p. 3294
12. WENGHÖFFER (L.). — *Jour. f. prak. Chem.*, 1878, t. 16, p. 462
13. LEVAILLANT (R.). — *Thèse*, Paris, 1936.
14. BATTEGAY (M.) et DENIVELLE (L.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1933, t. 53, p. 1.242.
15. WOHL (A.) et KOCH (F.). — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, t. 43, p. 3.295.

16. BATTEGAK (M.), DENIVELLE (L.) et MEYBECK (J.). — *C. R.* 1932, t. 193, p. 1.195.
17. PERATONER (A.) et FINOCCHIARO (F.). — *Gazz. Chim. Ital.*, 1894, t. 24, p. 234.
PERATONER (A.) et GEUCCO (A.). — *Gazz. Chim. Ital.*, 1894, t. 24, p. 375.
PERATONER, (A.), CORONEDI (G.), VITALE (C.) et ORTOLEVA. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1898, t. 28, p. 197.
18. DUBOIS (M.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1867, t. 7, p. 498.
DUBOIS (M.). — *Zeit. f. Chem.*, 1867, t. 3, p. 205.
19. STEINKOPF (W), MIEG (W.) et HÉROLD (J.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1920, t. 53, p. 1.144.
20. PERATONER (A.). — *Gazz. Chim. Ital.*, 1898, t. 28, p. 197.
21. MINUNNI (G.). — *Gazz. Chim. Ital.*, 1892, t. 22, p. 213.
EINHORN (A.) et HOLLANDT (F.). — *An. der Chem.*, 1898, t. 301, p. 96.
AUWERS (K.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1904, t. 37, p. 3.899
22. EINHORN (A.) et HOLLANDT (F.). — voir 21.
MICHAELIS (A.) et ECKSTEIN (O.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1905, t. 38, p. 50.
SCHOLL (R.) et BERBLINGER (H.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1907, t. 40, p. 395.
23. EINHORN (A.) et HOLLANDT (F.). — Voir 21.
NOELTING (E.) et WORDMANN (W.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1906, t. 39, p. 638.
24. BAUMGARTEN (P.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1927, t. 60, p. 1.174.
25. RICHTER (M.-N.). — *An. der Chem.*, 1918, t. 416, p. 291.
26. GERHARDT (C.) et CHANCEL (C.). — *R. C.*, 1852, t. 35, p. 691.
27. GERHARDT (C.), CHIOZZA (L.). — *An. der Chem.*, 1853, t. 87, p. 299.
28. HEUMANN (K.) et KOECHLIN (P.). — *Ber. dtsh Chem. Ges.*, 1882, t. 15, p. 1.118.
Brev. allemand, 142.116.
29. BAUMANN (E.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1876, t. 9, p. 55 et 1.715.
BAUMANN (E.). — *Zeit. f. Physiol. Chem.*, 1878, t. 2, p. 335.

30. CZAPEK (E.). — *Monh. f. Chem.*, 1914, t. 35, p. 639
VERLEY (A.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1901, t. 25, p. 49.
31. BAUMGARTEN (P.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1926, t. 59, p. 1.982.
32. MEYER (H.). — *Monh. f. Chem.*, 1901, t. 22, p. 415.
33. SCHALL (C.). — *Jour. f. prak. Chem.*, 1892, t. 48, p. 243.
SCHALL (C.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1892, t. 25, p. 1.490.
SCHALL (C.) et UHL (J.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1892, t. 25, p. 1.875.
34. ROSEINHEIM (A.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1898, t. 31, p. 405.
ROSENHEIM (A.). — *Ber. dtsh Chem. Ges.*, 1905, t. 38, p. 1.298.
35. VOSS (W.) et BLANKE (E.). — *An. der. Chem.*, 1931, t. 485, p. 281.
36. HÖLZER (A.). — *Jour. f. prak. Chem.*, 1882, t. 25, p. 463.
37. LEVAILLANT (R.). — *C. R.*, 1929, t. 189, p. 465.
38. RICHTER (M.-N.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1916, t. 49, p. 2.339.
39. BATTEGAY (M.) et DENIVELLE (L.). — *C. R.*, 1931, t. 192, p. 492.
CARRÉ (P.) et LIEBERMANN (D.). — *Bull. Soc. ,Chim.* 1933, t. 53, p. 1.063.
41. CARRÉ (P.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1933, t. 53, p. 1.075.
CARRÉ (P.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1934, t. 1, p. 742.
CARRÉ (P.). — *C. R.*, 1934, t. 198, p. 181.
42. Communication privée de M. A. PERRET.
43. Conférence de M. G. DUPONT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. 49, p. 453.
TIFFENEAU (M.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. 49, p. 1.595.
DENIVELLE (L.). — *Thèse*, Strasbourg, 1929.
44. Conférence de M. E. DARMOIS. — *Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. 49, p. 329.
45. RUFF (O.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1901, t. 34, p. 3.509.
LEVAILLANT (R.). — *Thèse*, Paris, 1936, p. 5.
46. BARRAL (E.) et MOREL (A.). — *C. R.*, 1899, t. 128, p. 1.579.
BARRAL (E.) et MOREL (A.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1899, t. 21, p. 725.

47. HENTZSCHEL (W.). — *Jour. f. prak. Chem.*, 1883, t. 27, p. 41.
48. ANDRÉ (G.). — *C. R.*, 1900, t. 130, p. 1.714.
49. FORCRAND (R. de). — *Ann. de Chimie*, 1893, t. 30, p. 60.
50. Brev. allemand 156.761 et 157.616.
51. — Voir 20.
SCHALL (C.) et DRALLE (C.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1884, t. 17, p. 2.528.
52. MAZZARA (G.) et LAMBERTI-ZANARDI (M.). — *Gazz. Chim. Ital.*, 1897, t. 26, p. 399.
53. DARZENS (G.). — *C. R.*, 1931, t. 193, p. 1.657.
54. GORUP-BESANEZ (E. von). — *An. der Chem.*, 1867, t. 143, p. 149.
55. LUMIÈRE (A.-L.) et PERRIN (F.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1903, t. 29, p. 1.228.
56. VARNHOLD (L.). — *Jour. f. prak. Chem.*, 1887, t. 36, p. 42.
BISCHOFF (C.-A.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1900, t. 33, p. 1.599.
57. FRITZSCHE (J.). — *An. der Chem.*, 1859, t. 110, p. 161.
SALKOWSKI (H.). — *An. der Chem.*, 1874, t. 174, p. 280.
BISCHOFF (C.-A.). — Voir 56.
58. TJIMSTRA (S.-Bz.) et EGGINK (B.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1906, t. 39, p. 14.
COX (H.-F.). — *Jour. Chem. Soc.-London*, 1919, t. 113, p. 670.
Brev. allemand 214.752 et 216.596.
59. ARMSTRONG (H.-E.) et ROSSITER (H.-C.). — *Chem. N.*, 1891, t. 59, p. 225.
60. WILLSTEATTER (R.) et MULLER (H.-E.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1911, t. 44, p. 2.182.
61. FORCRAND (R. de). — *C. R.*, 1892, t. 114, p. 1.195 et 1.434.
62. BENEDIKT (R.). — *Monh. f. Chem.*, 1880, t. 1, p. 345.
SARAUW (E.). — *An. der Chem.*, 1881, t. 209, p. 108.
63. WAGNER (I.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1886, t. 19, p. 1.157.
BAUMGARTEN (P.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1926, t. 59, p. 1.168.
SCHNEIDER (P.). — *Thèse*, Strasbourg, 1928.

64. KRAFFT (F.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1874, t. 7, p. 1.165.
KRAFFT (F.) et SCHÖNHERR (R.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1889, t. 22, p. 821.
TASSINARI (G.). — *Atti Lincei*, 1886, t. 2, p. 639
65. KOLTHOFF (J.-M.). — *Zeit. f. anorg. Chem.*, 1920, t. 109, p. 69.
66. ROSENHEIM (A.) et LIEBKNECHT (O.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1898, t. 31, p. 409.
67. BEHREND (P.). — *Jour. f. prak. Chem.*, 1876, t. 15, p. 32.
LEVAILLANT (R.) et SIMON (L.-J.). — *C. R.*, 1919, t. 169, p. 141, 234, 856.
SANDMEYER (T.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1886, t. 19, p. 861.
68. CARRÉ (P.) et LIBERMANN (D.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1933, t. 53, p. 1.076.
69. BAUMANN (E.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1878, t. 11, p. 1.910.
70. KÉKULÉ (A.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1869, t. 2, p. 331.
POST (J.). — *An. der Chem.*, 1881, t. 205, p. 65.
OBERMILLER (J.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1907, t. 40, p. 3.637; 1908, t. 41, p. 696.
71. HOFMANN (K.-A.) et BIESALSKI (E.). — *Ber. dtsh.^o Chem. Ges.*, 1912, t. 45, p. 1.396
72. BATTEGAY (M.) et KERN (W.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1927, t. 41, p. 34.
73. GÉRARDT (C.) et CHANCEL (C.). — *C. R.*, 1852, t. 35, p. 691.
JAMES (J.-W.). — *Jour. f. prak. Chem.*, 1879, t. 28, p. 384.
74. BEHREND (R.). — *An. der Chemie.*, 1884, t. 222, p. 125.
TRAUBE (W.), ZANDER (H.) et GAFFRON (H.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1924, t. 57, p. 1.045.
75. BATTEGAY (M.) et MEYBECK (J.). — *C. R.*, 1932, t. 194, p. 186.
76. WILCOX (O.-W.). — *Am. Chem. Jour.*, 1904, t. 32, p. 446.
77. DELÉPINE (M.) et DEMARS (R.). — *Bull. Soc. Pharmacol.*, 1923, t. 30, p. 577.

78. DENIVELLE (L.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1936, t. 3, p. 2.143.
79. TÖHL (A.) et FRAMM (F.). — *Ber. dtsh. Chem Ges.*, 1894, t. 27, p. 2.102.
80. RUFF (O.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1903, t. 36, p. 2.901.
81. BATTEGAY (M.) et DENIVELLE (L.). — *C. R.*, 1933, t. 194, p. 2.216.
- BATTEGAY (M.) et DENIVELLE (L.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1933, t. 53, p. 1.247.
82. EPHRAIM (E.) et GUREWITCH (M.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1910, t. 43, p. 138.
83. HINSBERG (O.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1890, t. 23, p. 2964.
84. DAVIES (W.) et DICK (J.-H.). — *Jour. Chem. Soc.-London*, 1931, p. 2.104; 1932, p. 483 et 2.042; 1933, p. 15.
85. FRANCHIMONT (A.-P.-N.). — *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, 1884, t. 3, p. 417.
86. KURTENACKER (A.) et JURENKA (W.). — *Zeit. f. analyt. Chem.*, 1930, t. 82, p. 210.
87. STEINKOPF (W.) et collab. — *Jour. f. prak. Chem.*, 1927, t. 117, p. 1.
88. PURGOLD (Th. von). — *C. R.*, 1867, t. 67, p. 451.
- PURGOLD (Th. von). — *An. der Chem.*, 1868, t. 149, p. 124.
89. CLAESSON (P.). — *Jour. f. prak. Chem.*, 1879, t. 19, p. 245.
90. BUSHONG (F.-W.) — *Am. Chem. Jour.*, 1903, t. 30, p. 216.
91. NEF (J.-W.). — *An. der Chem.*, 1901, t. 318, p. 40.
92. WILCOX (O.-W.). — *Am. Chem. Jour.*, 1904, t. 32, p. 471.
93. PURGOLD (Th. von). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1873, t. 6, p. 502.
94. BAUMGARTEN (P.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1924, t. 59, p. 1166.
95. DENIVELLE (L.). — *C. R.*, 1934, t. 199 p. 211.
96. SCHMIDT (R.-E.). — *Jour. f. prak. Chem.*, 1891, t. 43, p. 239.
- SCHMIDT (R.-E.). — *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1914, t. 84, p. 430.
- SCHMIDT (R.-E.). — *Zeit. f. ang. Chem.*, 1928, t. 41, p. 46.
- SCHMIDT (R.-E.). — Brev. allemand 60.855 et 62.531.

97. POLLAK (J.) et GEBAUER-FÜLLNEGG (F.). — *Monh. f. Chem.*, 1926, t. 47, p. 111.
98. MAZUROWSK (M.). — *Jour. f. prak. Chem.*, 1876, t. 13, p. 169.
99. POLLAK (J.), GEBAUER-FÜLLNEGG (F.) et RIESZ (E.). — *Monh. f. Chem.*, 1925, t. 46, p. 385.
100. CARRÉ (P.) et LIEBERMANN (D.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1933, t. 53, p. 1058.
- GEUTHER (A.) et RÖSCHLAU. — *An. der Chem.*, 1884, t. 223, p. 224.
- STAHLER (A.) et SCHIRM (E.). — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1911, t. 44., p. 319.
101. DELÉPINE (M.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1899, t. 21, p. 1055.
- BAKER (W.) et FIELD (F.-B.). — *Jour. Chem. Soc. London*, 1932, p. 86.
102. BATTEGAY (M.) et DENIVELLE (L.). — *C. R.*, 1933, t. 194, p. 2216
103. LIBERMANN (D.). — *C. R.*, 1934, t. 198, p. 1421.
104. LIBERMANN (D.). — *C. R.*, 1933, t. 197, p. 921.
105. BARKENBUS (C.) et OWEN (J.-J.). — *Jour. Am. Chem. Soc.*, 1934, t. 56, p. 1204.
106. LEVAILLANT (R.). — *C. R.*, 1929, t. 188, p. 261
107. LEVAILLANT (R.). — *C. R.* 1929, t. 189, p. 465; 1930, t. 190, p. 54; 1934, t. 197, p. 650; 1935, t. 200, p. 940.
108. ANSCHÜTZ (R.) et POSTH (W.). — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1894, t. 27, p. 2752.
- GREEN (A.). — *Jour. Chem. Soc. London*, 1927, t. 129, p. 500.
109. HISAMITU NISU. — *Japan. Jour. Physics*, 1930, t. 6, p. 1.
- MATOSI (F.) et ADERHOLD (H.). — *Zeit. f. Physik*, 1931, t. 68, p. 683.
- THOMSON (H.-W.). — *Nature*, 1933, t. 132, p. 896.
- LANGSETH (A.). — *Zeit. f. Physik*, 1934, t. 72, p. 350.
110. MÉDARD (L.). — *C. R.* 1933, t. 197, p. 582.
- WOODWARD (L.-A.) et HORNER (R.-G.). — *Proc. Roy. Soc. S^{te}. A.*, 1934, t. 144, p. 129.
111. CUJUMZELIS (Th.). — *Praktica*, 1932, t. 7, p. 242.
- KOHLRAUSCH (K.-W.-F.); PONGRATZ (A.). — *Monh. f. Chem.*, 1935, t. 66, p. 285.
112. MÉDARD (L.) et MARCHAND (R.). — *C. R.*, 1936, t. 202, p. 320.

113. BERNTHSEN (A.). — *An. der Chem.*, 1889, t. 251, p. 1.
BERNTHSEN (A.). — Brev. allemand 120.560 et 175.070.
FRIEDLANDER (P.) et SIMON (A.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1922, t. 55, p. 3969.
114. BAUMGARTEN (P.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1930, t. 63, p. 1330.
SLATOR (A.) et TWISS (D.-F.). — *Jour. Chem. Soc. London*, 1909, t. 95, p. 98; 1914, t. 105, p. 1672.
115. JONES (H.-O.) et TASKER (H.-S.). — *Jour. Chem. Soc. - London*, 1909, t. 95, p. 1910.
116. COURANT (É.) et RICHTER (V. von). — *Ber dtsh. Chem. Ges.*, 1885, t. 18, p. 3178.
117. HOLMBERG (B.). — *An. der Chem.*, 1908, t. 359, p. 81.
118. ZINCKE (Th.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1911, t. 44, p. 769.
VORLANDER (D.) et MITTAG (É.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1919, t. 52, p. 415.
119. LECHER (H.) et HOLSCHNEIDER (F.). — *Ber dtsh. Chem. Ges.*, 1924, t. 57, p. 756.
120. LECHER (H.) et WITTEW (M.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1922, t. 55, p. 1474.
121. BUNTE (H.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1874, t. 7, p. 646.
OTTO (R.) et RÖSSIG (A.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1892, t. 25, p. 989.
122. SPRING (W.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1874, t. 7, p. 1162.
123. SPRING (W.). — Voir 122.
OTTO (R.) et RÖSSIG (A.). — Voir 121.
RAMSAY (W.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1875, t. 8, p. 764.
124. LECHER (H.) et COLL. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1925, t. 58, p. 413.
125. ZINCKER (Th.) et BAEUMER (J.). — *An. der Chem.*, 1919, t. 416, p. 86.
126. VOGT (C.). — *An. der Chem.*, 1861, t. 119, p. 145.
127. STENHOUSE (J.). — *An. der Chem.*, 1869, t. 149, p. 250.
FRIES (K.) et VOLK (W.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1909, t. 42, p. 1170.
128. KLASON (P.). — *Jour. f. prak. Chem.*, 1887, t. 15, p. 196.
129. HINSBERG (O.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1903, t. 36, p. 107.

ABRÉVIATIONS

Am. Chem. Jour.	American Chemical Journal.
An. der Chem.	Justus Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. de Chimie	Annales de Chimie.
Atti Lincei	Atti della reale Accademia dei Lincei.
Ber. dtsch. Chem. Ges.	Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft.
Bull. Soc. Ind. Mulhouse	Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse.
Bull. Sc. Pharmacol.	Bulletin des Sciences Pharmacologiques.
Bull. Soc. Chim.	Bulletin de la Société Chimique de France.
Chem. N.	Chemical News.
C. R.	Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.
Gazz. Chim. Ital.	Gazzetta Chimica Italiana.
Helv. Chim. Acta.	Helvetica Chimica Acta.
Japan. Jour. Physics.	Japanese Journal of Physics.
Jena Zeit.	Jena Zeitschrift für Medizin und Naturwissenschaft.
Jour. Am. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society.
Jour. Chem. Soc. London	Journal of the Chemical Society-London.
Jour. f. prak. Chem.	Journal für praktische Chemie.

Monh. f. Chem.	Monatshefte für Chemie.
Nature.	Nature.
Proc. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society- London.
Rec. Trav. Chim. P.-B.	Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.
Zeit. f. ang. Chem.	Zeitschrift für angewandte Che- mie.
Zeit. f. analyt. Chem.	Zeitschrift für analytische Che- mie.
Zeit. f. physik.	Zeitschrift für Physik.
Zeit. f. physiol. Chem.	Hoppe - Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	9

CHAPITRE PREMIER

Action du chlorure de sulfuryle sur les phénols et phénates. Préparation des chlorosulfates d'aryle.....	15
--	----

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Première partie

A) Chlorure de sulfuryle et phénates en milieu aqueux	31
B) Chlorure de sulfuryle et phénols en milieu basique anhydre	33
C) Chlorure de sulfuryle et phénates en milieu anhydre	37

Deuxième partie

A) Action des agents chlorurants sur les arylsulfates alcalins	47
B) I. Action de l'anhydride sulfureux et du chlore sur les phénates et phénols	50
II. Action du brome sur le phénylsulfite de sodium. Bromosulfate de phényle	53
III. Méthylsulfite de sodium et chlore. Chlorosulfate de méthyle	55
C) Action du chlorure de sulfuryle sur les sulfites d'aryle	56

CHAPITRE II

Réactivité des chlorosulfates d'aryle	59
---	----

PARTIE EXPÉRIMENTALE	Pages
Action de la chaleur	72
Saponification	72
Action des amines et de l'ammoniac.....	76
Action des fluorures alcalins	91

CHAPITRE III

Les sulfates neutres d'aryle	93
------------------------------------	----

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — Action des alcools et alcoolates sur les chlorosulfates d'aryle	111
II. — Action des phénols et phénates sur les chlorosulfates d'aryle.	114
III. — Sulfate d'o-phénylène ou sulfurylpyrocatchine	119
IV. — Essais de synthèse des sulfates neutres d'aryle et d'arylène	124

CHAPITRE IV

Action du chlorure de sulfuryle sur les mercaptans et mercaptides	127
---	-----

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — Chlorure de sulfuryle et thiophénate de sodium	134
II. — Chlorure de sulfuryle et éthylmercaptide de sodium	137
III. — Essais de synthèse du thiosulfate d'aryle ..	138
RÉSUMÉ	143
BIBLIOGRAPHIE	147
ABRÉVIATIONS	155

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les cellules photoélectriques.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 30 avril 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie

S. CHARLETY.

